

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## THÈSE

Présentée par :

**MERKACHE RIMA**

Pour obtenir du diplôme de : **Doctorat**

Option : **Science Physique**

Spécialité : **Techniques D'analyses Des Matériaux**

### Titre

**Stratégies pour améliorer la qualité des carburants  
(diesel et kérosène) par des nouveaux catalyseurs  
comme substituts des métaux précieux**

#### Membre de jury

**Président :**

AHMED BOUCENNA                      professeur                      Université de Sétif

**Rapporteur :**

Ioana FECHETE                      Dr HDR                      Université de Strasbourg

Mustapha MAAMACHE                      professeur                      Université de Sétif

**Examineur :**

Ioan-Cezar MARCU                      Dr                      Université de Bucares

Meh Fahim Haroun                      MCA                      Université de Sétif

**Membre invité :**

François GARIN                      Docteur                      Université de Strasbourg

Philippe TUREK                      professeur                      Université de Strasbourg

*A Mes chères*

*maman zohra et papa moussa*

## Remerciements

*Ce travail de la thèse a été réalisé à L'Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES), laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de Strasbourg, UMR 7515 CNRS, et laboratoire de Propriétés Optiques et Magnétique d'Architectures Moléculaires » à l'Institut de Chimie de Strasbourg.*

*Mes plus sincères remerciements vont à ma directrice de thèse Mme **Ioana FECHETE**, ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans leurs conseils, leurs encouragements, la richesse de tes discussions scientifique. Vous êtes toujours prêt à m'explique et à répondre à mes questions.*

*je voudrais exprimer une sincère gratitude au **Mr. Francois GARIN**, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de Strasbourg, UMR 7515 CNRS. je tiens très profondément a vous remercier pour votre disponibilités, , je vous remercier pour correction et le soutien incontestable.*

*Je tiens ensuite à exprimer ma profonde reconnaissance à Co- encadrant Monsieur **Mustapha MAAMACHE**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour ses conseils et son aide précieuse.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à : Monsieur **Dr. Philippe Turek** pour m'avoir accueillie dans son laboratoire de Propriétés Optiques et Magnétique d'Architectures Moléculaires » à l'Institut de Chimie de Strasbourg.*

*Je remercie beaucoup **Mr. Maxime BERNARD** pour son aide dans le laboratoire de RPE.*

*Je remercie vivement les membres de jury d'avoir accepté juge ce travail, le professeur **Boucenna Ahmed**, les docteurs **Ioan-Cezar MARCU** et **Med Fahim Haroun**.*

*Merci à **ma mère** qui suivait de près mon avancement depuis les classes les plus petites, « tu es pour moi un exemple de patience et d'amour ».*

*Je remercie aussi **mon père** de m'avoir encouragé dans mes études ; c'est grâce à lui que j'ai appris « tu es pour moi un exemple de dévouement et de générosité ».*

*J'adresse Mes plus sincères remerciements à mon frère fares qui m'a toujours aidée et soutenue.*

*Mes grands et chaleureux remerciements vont droit vers ma très chère et honorable famille : mon père **Moussa** et ma mère **Zohra**, mes frères : **Fares et Rheda**, mes sœurs : **Najdet, Ilhem, Ouhiba, Somia, wafa, Sabrina**, les petits : **Oumaima Sara, Mahdi, Yousef, Yahy, Sami, khaled, nada, maryam, naji, malik, zineb** ; pour son amour ,ses encouragements et sa confiance .*

*Un grand coucou à mes collègues et sur tous mes amis : **Ilham, khalissa, Ibtisam, Farida , djallel, fahim, chams eddine, salih , lakhdar, badre eddine, nabil, saida, loubna, rofia, ....** Merci pour votre bonne humeur et sympathie, merci pour ces moments de rires et de complicité en votre bonne compagnie ....*

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

**pluronic P123** (Polyéthylène oxyde-Polypropylène oxyde-Polyéthylène oxyde EO20PO70EO20).

**TEOS** : tétraéthyl orthosilicate :

**BuOH** : butanol.

**HCL** : acide de chlorure.

**Cris** : cristallisation.

**Mat** : maturation.

**Fe-Si 2h** signifiant l'addition de précurseur de Silice après 2 heures de l'addition de précurseur de fer à la solution.

**g** : signifiant greffage

**A**: signifiant acétylacétonate

**C**: signifiant chlorure

**N**: signifiant Nitrate.

**FeN** : précurseur nitrate de fer.

**FeA** : précurseur acétylacétonate de fer.

**FeC**, précurseur chlorure de fer.

**NiC** : précurseur chlorure de nickel.

**NiS** : précurseur sulfate de nickel

**Si/(M=Fe, Ni, Zn)** : rapports molaire .

Les Notation des catalyseurs par exemple « **10FeN/KIT-6** » signifiant : le nombre 10 « Si/Fe=10 », FeN « précurseur nitrate de fer », KIT-6 « le support mésoporeux ».

**Rap 60, 30,10** : le rapport molaire Si/(M=Fe, Ni, Zn)=60, 30,10.

**Vp** : volume poreux.

**nH** :n hexane.

**2MP** :2 méthylpentane.

**3MP** : 3 méthylpentane.

**MCP** : méthylcyclopentane.

**Bz** : Benzene.

**CH**: cyclohexane.

**C1**: méthane.

**C2**: éthane.

**C3**: propane.

**iC4**: isobutane.

**C4**: butane.

**iC5** :isopentane.

**C5**: pentane.

**( $\alpha$  %)** : pourcentages de conversion totale

**( $S_c$  %)** : la sélectivité dans la réaction secondaire de craquage.

**( $S_E$  %)** : la sélectivité dans la réaction d'élargissement de cycle.

**( $S_O$  %)** : la sélectivité dans la réaction d'ouverture de cycle.

**r (nmole/g.s)** : vitesses spécifiques exprimé en « nmole/g.s »

**DRX** : diffraction des rayons X.

**BET** : adsorption-désorption d'azote à 77K.

**IR** : spectroscopie infrarouge

**RPE** : résonance paramagnétique électronique.

## Liste des Figure et des tableaux

### Chapitre I

**Fig.I.1** : Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est  $E_a$  sans catalyseur et  $E_a(\text{Cat})$  en présence d'un catalyseur.

**Fig.I.2** : Classification IUPAC des matériaux poreux en fonction de leur diamètre de pore .

**Fig.I.3**: Structures des matériaux MCM-41, MCM-48, MCM-50, SBA1, SBA15, SBA16 .

**Fig.I.4** : Synthèse d'une silice mésoporeuse organisée type de KIT-6- selon le protocole décrit par F.Kleitz et al.

**Fig.I.5** : a) adsorption–désorption à 77 K pour KIT-6 synthétisé à 100 °C. b) distribution des pores de KIT-6. La synthèse a été réalisée avec une variation de la température de traitement entre 35 à 130 ° C hydrothermale .

**Fig.I.6**: Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : 1) LCT et 2)Auto assemblage CTM .

**Fig.I.7** : Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : 1) TLCT et 2)Auto-assemblage .

**Fig.I.8** : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface.

**Fig.I.9** : Schéma des différents produits obtenus lors de la conversion du MCP sous hydrogène.

**Fig.I.10** : les mécanismes d'ouverture de cycle du MCP. a) mécanisme non sélectif, b) **Fig.I.11**: Hydrogénolyse du méthylcyclopentane par le mécanisme « sextet-doublet » .mécanisme sélectif.

**Fig.I.12**: Ouverture non sélective du méthylcyclopentane via le mécanisme dicarbène .

**Fig.I.13** : Environnement du fer dans un site tétraédrique (b) et du fer dans un site octaédrique(a) de la structure spinelle. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge.

**Fig.I.14**. Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.

### Chapitre II

**Fig .II.1** : protocole de la méthode de préparation des catalyseurs étudiés

**Fig.II.2**. Protocole de la préparation des catalyseurs selon la voie mécanique.

**Fig.II.3**: Différents types d'isothermes d'adsorption , selon la classification de l'IUPAC.

**Fig.II.4** : Boucles d'hystérèse (droite), selon la classification de l'IUPAC.

**Fig.II.5** : Représentation schématique des différentes sections d'une isotherme d'adsorption d'azote de type IV.

**Fig.II.6**. Principe de fonctionnement du diffractomètre.

**Fig.II.7** : Principe de la loi de Bragg.

**Fig.II.8**: Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spin  $\frac{1}{2}$  en présence d'un champ magnétique

**Fig.II.9**: Un montage catalytique pour étudier une réaction à pression atmosphérique.

**Fig.II.10** : Le bâti catalytique et le système analytique

**Fig. II.11** : On voit l'arrière du bâti catalytique avec toutes les arrivées de gaz et les débitmètres massiques. Sur la gauche, de forme parallépipédique, c'est le piège à effet Pelletier pour piéger l'eau. Devant, au premier plan c'est le micro-GC avec le système informatique

**Fig. II.12 :** (Vue de Face) nous avons ouvert la porte du bâti catalytique et nous voyons au premier plan le four du réacteur. A droite nous avons un gazomètre pour mesurer le débit total des gaz lors des expériences.

**Tableau II.1 :** Présentation des méthodes de préparation des catalyseurs Fe/KIT-6 étudiés.

**Notation :** N signifiant nitrate de fer, C signifiant chlorure de fer, A signifiant acétylacétonate de fer, g signifiant greffage. cris : cristallisation. Mat : maturation

**Tableau II.2 :** Récapitulatif des procédés de préparation des catalyseurs étudiés Ni/KIT-6.

**Notation :** nombre(10,20) signifiant le rapport Si/Fe, C signifiant chlorure de Ni, S signifiant sulfate de Ni

**Tableau II-3 :** Configuration électronique, spin électronique et nucléaire des matériaux de transition cuivre, fer, manganèse et chrome.

**Tableau II.4 :** Les temps relatifs des différents hydrocarbures par rapport au toluène et les coefficients de sensibilité de Dietz.

### Chapitre III

**Fig. III.1.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=30, de Fe, **a) mode1** Si-Fe 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **b) mode2** Fe-Si 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **c) mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **d) mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **e) mode5** Si-Fe 10mn(cris 24 à 130°C). **f) mode6** 10 mn (Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).

**Fig. III.2.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe = 60 Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **b)** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

**Fig. III.3.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=20 Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **b)** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

**Fig. III.4.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500°C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=10 Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **b)** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

**Fig. III. 5.** Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Fe-KIT-6, précurseur de nitrate Fe: a) calciné à 500 °C, b) non calciné, c) réduit à 800°C, d) après test catalytique.

**Fig. III.6.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs Fe-KIT-6 préparés en milieu basique a) calcinés à 500 °C, b) non calcinés, c) extrait par l'éthanol, précurseur nitrate de Fe.

**Fig. III.7.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (-196°C) des catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=30, **a) mode1** Si-Fe 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **b) mode2** Fe-Si 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **c) mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **d) mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **e) mode5** Si-Fe 10mn(cris 24 à 130°C). **f) mode6** 10 mn (Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).

**Fig.III.8.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=60 mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode 6** 10 mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).

**Fig. III.9 :** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=20 mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C),**mode6** 10 mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).

**Fig. III.10.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=10. mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode6** 10 mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).

**Fig. III.11.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs calcinés à 500°C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe = 60, 30, 20. **mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C).

**Fig. III.12.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500°C ; Précurseur : nitrate de fer, milieu basique.

**Fig. III.13.** Spectre UV-Vis de catalyseurs calcinés à 500°C, **précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe=30, mode1** Si-Fe 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **mode2** Fe-Si 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **mode5** Si-Fe 10mn( cris 72 à 100°C), **mode6** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

**Fig. III.14.** Spectre UV-Vis de catalyseurs calcinés à 500°C, **précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe=60, mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode6** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

**Fig.III.15.** Spectre UV-Vis de catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe=20, mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **mode5** Si-Fe 10mn( cris 72 à 100°C).

**Fig.III.16.** Spectre UV-Vis de catalyseurs calcinés à 500°C, **précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe=10, mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode6** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

**Fig. III.17.** Spectre UV-Vis de catalyseurs FeN-KIT-6 calcinés à 500°C, précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe = 60, 30, 20, 10.

**Fig.III.18.** Spectre UV-Vis de catalyseur Fe/KIT-6 en milieu basique calciné et non calciné, précurseur nitrate de Fe.

**Fig. III.19.** Spectre d'IR de catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur Fe de nitrate, rapport Si/Fe=30,a) mode1** Si-Fe 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **b) mode2** Fe-Si 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **c) mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **d) mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **e) mode5** Si-Fe 10mn( cris 72 à 100°C), **mode 6** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

**Fig.III.20.** Spectre d'IR de catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur Fe de nitrate, rapport Si/Fe=20,mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode5** Si-Fe 10mn(cris 72 à 100°C).

**Fig. III.21.** Spectre d'IR de catalyseurs calcinés à 500°C, **précurseur Fe de nitrate, rapport Si/Fe=10, mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode 6** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

**Fig. III.22.** Spectre RPE à 100K pour le catalyseur Fe/KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 14 sans traitement thermique préparé en milieu acide.

**Fig. III.23.** L'évolution du signal RPE de l'échantillon Fe-KIT-6 qui a été synthétisé par le procédé hydrothermale en milieu basique. Analyse RPE faite à température ambiante 300K et à basse température 100K.

**Fig. III.24.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500°C, précurseur chlorure de fer, a) rap Si/Fe= 20, b) rap Si/Fe=10.

**Fig. III.25.** Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs calcinés à 500°C ; précurseur Chlorure de fer.

**Fig. III.26.** Spectre UV-Vis de catalyseurs FeC-KIT-6 calcinés à 500°C, précurseur **chlorure de fer**.

**Fig. III.27.** Spectre d'IR de catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500°C. Précurseur Chlorure de fer.

**Fig. III.28.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs Fe-KIT-6 calciné à 500°C, a) 40FeA-KIT-6 b) 20FeA-KIT-6, c) 10FeA-KIT-6, précurseur **acétylacétonate de fer**.

**Fig. III.29.** Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500°C, **précurseur acétylacétonate de Fe**.

**Fig. III.30.** Spectre UV-Vis de catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500 °C, **précurseur acétylacétonate de Fe**.

**Fig. III.31.** Spectre d'IR de catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500°C. Précurseur acétylacétonate de fer.

**Fig. III.32.** Diffractogrammes des catalyseurs Fe-KIT-6g préparés selon la méthode de greffage.

**Fig. III.33.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs Fe/KIT-6 synthétisés par la méthode de greffage, **Si/Fe=10 (8% Fe)**.

**Fig. III.34.** Spectre UV-Vis de catalyseur Fe/KIT-6g synthétisé par la méthode de greffage.

**Fig. III.35.** Spectre d'IR de catalyseur Fe/KIT-6g synthétisé par la méthode de greffage.

**Fig. III.36.** Spectre RPE à 100K pour le catalyseur Fe/KIT-6 synthétisé par la méthode de greffage

**Fig. III.37.** Spectre RPE à 100K pour le catalyseur Fe/KIT-6 synthétisé par la méthode de greffage.

**Fig. III.38.** Tracés du graphe  $Lnk = f\left(\frac{1}{\tau}\right)$  .a) rapport Si/Fe=30, b) rapport Si/Fe=60, c) rapport Si/Fe=10, d) rapport Si/Fe=20 avec différents modes opératoires.

**Fig. III.39.** Variation de ln A en fonction d'Ea sur les catalyseurs Fe/KIT-6.

**Tableau. III.1.** Présentation des méthodes de préparation des catalyseurs étudiés. **Notation :** cris : cristallisation. Mat : maturation

**Tableau III.2.** Caractéristiques texturales des catalyseurs calcinés sous air à 500°C avec les rapports de Si/Fe =60, 30, 20, 10, synthétisés par différentes modes opératoires.

**Tableau III.3.** Caractéristiques texturales des catalyseurs calcinés sous air à 500°C.

**Tableau III.4.** Conversion totale ( $\alpha$  %), sélectivités dans les réactions secondaire de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et dans la réaction principale d'ouverture de cycle, vitesses spécifiques exprimé en « nmole/g.s » en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs de Fe-KIT-6 de rapport Si/Fe = 30 avec différents modes opératoires.

**Tableau III.5.** Conversion totale ( $\alpha$  %), sélectivités dans les réactions secondaire de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et dans la réaction principale d'ouverture de cycle, vitesses spécifiques exprimé en « nmole/g.s » en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs de Fe-KIT-6 de rapport avec les rapports Si/Fe = 60-20-10.

**Tableau III.6.** Valeurs des énergies apparentes d'activation, de la température de début de réaction et le facteur de fréquence ( $S^{-1}$ ).

**Tableau III.7.** La conversion totale ( $\alpha$  %); les sélectivités dans les réactions secondaires de craquage ( $S_c$  %), d'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et d'ouverture de cycle; les vitesses spécifiques exprimées en « nmole/g.s » en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs de FeC/KIT-6 synthétisés avec le précurseur de fer dans les rapports de Si/Fe = 20-10.

**Tableau.III.8.** Données cinétiques obtenus avec le catalyseur à base de chlorure de fer.

**Tableau.III.9.** Activité catalytique ( $\alpha$ %), Sélectivité ( $S_c$ %), ( $S_e$ %), ( $S_o$ %), Vitesses spécifiques exprimées en « nmole/g.s » en fonction de la température de réaction.

**Tableau.III.10.** Données cinétiques obtenus à partir du catalyseur synthétisé avec l'acétylacétonate de fer

**Tableau.III.11.**Résultats expérimentaux obtenus à partir du MCP en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs de Fe-KIT-6 synthétisé en milieu basique.

**Tableau.III.12.** Activité et sélectivité catalytiques pour la réaction du MCP en fonction de la température de réaction sur le catalyseur synthétisé par la méthode de greffage.

## **Chapitre IV.**

**Fig.IV.1.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 20Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.

**Fig. IV.2.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 10Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.

**Fig.IV.3.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500°C, Si/Ni= 30, 20, 10.

**Fig.IV.4.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500 °C, température de synthèse de 100 and 130°C.

**Fig.IV.5.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni =20) calcinés à 500°C.

**Fig. IV.6.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni=10) calcinés à 500°C.

**Fig. IV.7.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 30, 20, 10) calcinés à 500°C.

**Fig.IV. 8.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 30, 10, 8) calcinés à 500 °C.

**Fig.IV.9.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 20) calcinés à 500 °C.

**Fig.IV.10.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 10) calcinés à 500 °C.

**Fig. IV.11.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.

**Fig.IV.12.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni/KIT-6 calcinés à 500°C.

**Fig. IV.13.** Spectres IR de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500 °C.

**Fig. IV.14.** Spectres IR de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500 °C.

**Fig.IV.15.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 18NiS-KIT-6 calcinés à 500 °C.

**Fig.IV.16.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 12NiS-KIT-6 calcinés à 500°C.

- Fig. IV.17.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 10NiS-KIT-6 calcinés à 500 °C.
- Fig. IV.18.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs NiS-KIT-6 calcinés à 500°C.
- Fig. IV.19.** Isothermes d'adsorption-désorption de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 18) calcinés à 500 °C.
- Fig. IV.20.** Isothermes d'adsorption - désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 12) calcinés à 500°C.
- Fig. IV.21.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni/KIT-6 (Si/Ni = 10) calcinés à 500°C.
- Fig. IV.22.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500 °C.
- Fig. IV.23.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.
- Fig. IV.24.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.
- Fig. IV.25.** Spectres IR de catalyseurs NiS-KIT-6 (Si/Ni = 18) calcinés à 500°C.
- Fig. IV.26.** Spectres IR de catalyseurs NiS-KIT-6 (Si/Ni = 12) calcinés à 500 °C.
- Fig. IV.27.** Spectres IR de catalyseurs NiS-KIT-6 calcinés à 500 °C
- Fig. IV.28.** Tracés du graphe  $Lnk = f\left(\frac{1}{T}\right)$  a) rapport Si/Ni = 20, b) rapport Si/Ni =10, c) rapport Si/Ni = 30, d) rapport Si/Ni = 8 avec différents modes opératoires.
- Fig. IV.29.** Variation de ln A en fonction d'Ea sur les catalyseurs Ni-KIT-6.
- Fig. IV.30.** Tracés des graphes  $Lnk = f\left(\frac{1}{T}\right)$  .a) rapport Si/Fe=18, b) rapport Si/Fe=12, c) rapport Si/Fe=10 différents modes opératoires.

**Tableau IV.1.** Caractéristiques texturales des catalyseurs préparés selon les modes opératoires 1, 2 et 3.

**Tableau IV.2.** Caractéristiques texturales des catalyseurs 10 Ni-KIT-6 préparés selon les modes opératoires 1, 2 et 3.

**Tableau IV.3.** Caractéristiques texturales des catalyseurs Ni-KIT-6 avec des rapports de Si/Ni =30, 20, 10.

**Tableau IV.4.** Caractéristiques texturales des catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni =30,10, 8) synthétisés à différentes températures.

**Tableau IV.5.** Caractéristiques texturales des catalyseurs 18NiS-KIT-6 selon les modes 1, 2 et 3.

**Tableau IV.6.** Caractéristiques texturales des catalyseurs 12NiS/KIT-6 selon les modes 1, 2 et 3.

**Tableau IV.7.** Caractéristiques texturales des catalyseurs 12NiS/KIT-6 selon les modes 2 et 3.

**Tableau IV.8.** Caractéristiques texturales des catalyseurs NiS-KIT-6 avec les rapports de Si/Ni =30-18-12 (Mode 1).

**Tableau IV.10.** Distribution des produits de réaction lors de la conversion du MCP en fonction de la température sur des catalyseurs Ni-KIT-6 synthétisés selon différents modes et ayant subi une température de vieillissement T =100 et 130°C et avec des rapports de Si/Ni = 30 et 8.

**Tableau. IV.11.** Evaluation de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction de conversion MCP pour les catalyseurs 20NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3.

**Tableau. IV.12.** Evaluation de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction de conversion MCP pour les catalyseurs NiC-KIT-6 synthétisé selon les modes 1, 2 et 3 avec les rapports de Si/Ni = 10 et 30.

**Tableau.IV.13.** Evaluation de l'activité catalytique de la conversion du MCP, en fonction de la température de la réaction, sur les catalyseurs NiC-KIT-6 synthétisés avec des températures de traitement de 100°C et 130°C et des rapports de Si/Ni de 30 et 8.

**Tableau.IV.14.** Valeurs des énergies apparentes d'activation, de la température de début de réaction et le facteur de fréquence exprimé en ( $s^{-1}$ ).

**Tableau.IV.15.** Distribution des produits de réaction de la conversion du MCP pour les catalyseurs de NiS-KIT-6 préparés selon différents modes opératoires et ayant différents rapports de Si/Ni (30, 18, 12,10).

**Tableau IV.16.** Evaluation de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction lors de la conversion du MCP sur les catalyseurs 18NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3

**Tableau IV.17.** Evaluation de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction de conversion du MCP sur les catalyseurs NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 2 et 3, avec des rapports de Si/Ni de 12, 10 et 30.

**Tableau IV.18.** Valeurs des énergies apparentes d'activation, de la température de début de réaction et du facteur de fréquence ( $s^{-1}$ ).

## **Chapitre V.**

**Fig. V.1.** Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni-Fe-KIT-6 (1) calcinés à 500 °C, (2) non calcinés. a) 20Fe-30Ni-KIT-6 ; b) 10Fe-15Ni-KIT-6 ; c) 20Fe-15Ni-KIT-6, d) 10Fe-30Ni-KIT-6 ; e) 5Fe-8Ni-KIT-6.

**Fig.V.2.** Spectres d'UV-Visible des catalyseurs Ni-Fe-KIT-6 calcinés a)10Fe-30Ni-KIT-6, b) 20Fe-15Ni-KIT-6, c) 10Fe-15Ni-KIT-6, d) 20Fe-30Ni-KIT-6, e) 5Fe-8Ni-KIT-6.

**Fig.V.3.** Isothermes d'adsorption-désorption pour les catalyseurs Ni-Fe-KIT-6 calcinés (a)10Fe-30Ni-KIT-6 ; (b) 20Fe-15Ni-KIT-6, (c) 10Fe-15Ni-KIT-6 ; (d) 20Fe-30Ni-KIT-6 ; (e) 5Fe-8Ni-KIT-6

**Fig.V.4.** Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni-Fe/KIT-6 selon la voie solide-solide calcinés à 500°C a) 60Fe-3Ni/KIT-6 ; b) 60Fe-3Ni/KIT-6 ; c) 10Fe-3Ni/KIT-6 ; d) 10Fe-3Ni/KIT-6c ; e) NiO.

**Fig.V.6.** Température programmée de réduction (TPR) pour les catalyseurs Fe-Ni/KIT-6 calciné. a) 60Fe-3Ni/KIT-6 ; b) 10Fe-3Ni/KIT-6 ; c) NiO calciné

**Fig.V.7.** Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs Ni-Fe/KIT-6 par voie solide-solide a) 60Fe-3Ni/KIT-6 ; b) 10Fe-3Ni/KIT-6 ; c) 60 Fe/KIT-6, (d) 10Fe/KIT-6

**Fig.V.8.** Etude de l'évolution des sélectivités en fonction de la température de réaction. s

**Fig.V.9.** Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Zn/KIT-6 avec différents rapports de Si/Zn=1-4.

**Fig. V.10.** Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs 30Fe/KIT-6 et 30Fe-2Zn/KIT-6.

**Fig.V.11.** Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs 20Ni/KIT-6 et 20Ni- 2Zn/KIT-6.

**Fig.V.12.** Spectres UV-Vis des catalyseurs bimétalliques Zn, Fe et Ni calcinés.

**Fig.V.13.** Isothermes d'adsorptions-désorption d'azote des catalyseurs a) 1Zn/KIT-6, b) 4Zn/KIT-6.

**Fig.V.14.** Isothermes d'adsorptions-désorption d'azote des catalyseurs a) 20Fe-2Zn /KIT-6, b) 20Fe/KIT-6.

**Fig.V.15.** Isothermes d'adsorptions-désorption d'azote à des catalyseurs a) 30Ni-2Zn/KIT-6 ; b) 30Ni/KIT-6

**Fig.V.16.** Résultats expérimentaux. -sélectivités dans les réactions secondaires de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et dans la réaction principale d'ouverture de cycle ( $S_o$  %).

**Tableau V.1.** Caractéristiques texturales des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 calcinés

**Tableau V.2.** Evolution de l'activité et de la sélectivité catalytiques en fonction de la température de réaction. Valeurs des énergies apparentes d'activation et du facteur de fréquence ( $s^{-1}$ ).

**Tableau V.3.** Caractéristiques texturales des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 calcinés.

**Tableau V.4.** Valeurs de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction.

**Tableau V.5.** Valeurs de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction.

**Tableau V.6.** Caractéristiques texturales des catalyseurs Zn/KIT-6, Zn-Ni/KIT-6 et Zn-Fe/KIT-6.

**Tableau V.7.** Activité et sélectivité catalytiques en fonction de la température de réaction.

## Résumé

La sélectivité d'ouverture de cycle des composés naphthénique est l'un des procédés les plus viables pour produire des carburants de transport à haut indice d'octane / cétane provenant de pétrole brut. La réaction de conversion de cycle du MCP a fait l'objet de notre travail sur des nouveaux catalyseurs à des oxydes (Fe, Ni et Zn) supportés sur le support mésoporeux KIT-6 de symétrie cubique Ia3d dans le but substituer les métaux précieux. Les catalyseurs ont été testés à des températures de réaction entre 200 et 500°C et réduit 4 heures sous H<sub>2</sub>. Ces catalyseurs ont été synthétisés par différents méthodes de préparations selon différents modes opératoires, ont été caractérisés par des nombreuses techniques physico-chimiques d'analyse puis testent dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP.

L'existence des ions de Fe<sup>+3</sup> en coordination tétraédrique et/ou octaédrique pour Les matériaux mésoporeux Fe/KIT-6 qui ont été synthétisés par la méthode auto assemblage (S+I-) et la méthode de greffage, favorisent la réaction d'ouverture de cycle de MCP (avec la formation de nH parmi les produits d'ouverture de cycle) à base température. Ces résultats montrent que le catalyseur présente des sites d'une aptitude pour la rupture C-C dans la position biseconde-triseconde. A haute température, la réaction favorise la sélectivité vers les réactions secondaires de craquage et à l'élargissement de cycle.

Le catalyseur bimétalliques Ni-Fe/KIT-6 synthétisés par voie mécanique est le plus actif à faible température de 75°C dans la réaction d'ouverture de cycle. indiquant la présence d'un mécanisme non sélectif avec la formation de trois produits d'ouverture (2MP, 3MP, nH). Ces résultats montrent que le catalyseur présente des sites d'une aptitude pour la rupture C-C dans la position C<sub>secondaire</sub>-C<sub>secondaire</sub> et C<sub>secondaire</sub>-C<sub>tertiaire</sub>). Ce catalyseur présent un comportement similaire avec les catalyseurs à base de platine. Nos travaux ont permis de noter que les nouveaux catalyseurs à base de oxydes supportés sur la charpente KIT-6, peuvent être considérés comme des substituant aux métaux précieux.

---

## Abstract

The ring-opening selectivity of naphthenic compounds is one of the most viable methods for producing transportation fuels high octane / cetane from crude oil. The ring opening of MCP has been the subject of our work on new catalysts (Fe, Ni, and Zn) supported on the mesoporous framework KIT-6 with Ia3d cubic symmetric in an effort to substitute the precious metals. The catalysts were tested at temperatures between 200 and 500 ° C under H<sub>2</sub> for 4 h at 500°C. These catalysts were synthesized by different methods of preparations and characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, FT-IR, and EPR spectroscopy.

the isolated Fe<sup>+3</sup> ions in tetrahedral coordination and / or octahedral in Mesoporous materials Fe / KIT-6 synthesized by the self assembly method (S + I-) and the grafting method, promote the ring opening reaction of MCP (with the exclusive formation of n-H).

The active sites, tetrahedrally coordinated Fe and isolated atomic Fe sites were responsible for the endocyclic C-C bond rupture between substituted secondary-tertiary carbon atoms. At high temperature, the reaction favors the selectivity to cracking and the enlargement of cycle. This result can be attributed to thermodynamic phenomena because aromatization is favored at high temperatures.

The bimetallic catalysts Ni-Fe / KIT-6 synthesized by a solid-solid method, is most active at low temperature of 75 ° C in the ring opening reaction. indicating the presence of a non-selective mechanism with the formation of three products opening (2MP, 3MP nH). The catalysts open the ring at the secondary- secondary and secondary-tertiary C bond via the non-selective mechanism. T). this catalyst contained a similar behavior with platinum based catalysts. Our work has made it possible to note that the new catalysts based on oxides supported on the frame KIT-6 may be considered as substituting for precious metals.

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Référence bibliographique.....	8

### Chapitre I

I.1. La Catalyse et les catalyseurs : Généralités.....	9
I.1.1. Les différents types de catalyse : .....	9
I.1.2. Préparation et mise en œuvre des catalyseurs solides : .....	10
I.1.2.2. Elaboration des catalyseurs : .....	10
I.1.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs .....	11
I.1.3.1. Activité : .....	12
I.1.3.2. Sélectivité : .....	13
I.1.3.3. Stabilité : .....	14
I.2. Matériaux mésostructurés : .....	14
I.2.1. Les matériaux macroporeux : .....	14
I.2.2 Les matériaux microporeux : .....	14
I.2.3. Les Matériaux mésoporeux : .....	15
I.3. Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : .....	19
I.3.1. Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	19
I.3.2. Le mécanisme transcriptif LCT : .....	20
I.4. Les interactions tensioactif-précurseur : .....	22
I.4.1. Mécanisme S+ I- : .....	24
I.4.2. Mécanisme S- I+ : .....	24
I.4.3. Voie neutre (S0 I0): .....	24
I.5. Apport mécanistique de l'utilisation de molécule modèle : méthylcyclopentane- généralités.....	25
I.5.1. Mécanismes proposés : .....	35
I.6. Les oxydes métalliques utilisés.....	37
I.6.1. Le Fer : .....	37
I.6.2 Le Nickel : .....	39
I.6.3. L'oxyde de Zinc.....	41
I.7. Méthanation de CO2 .....	42
Références bibliographiques .....	45

### Chapitre II

II.1. Introduction .....	50
II.2. préparation de catalyseurs .....	50
II.2.1. Réactifs et solvants .....	50
II.2.2. Synthèse hydrothermale pour les catalyseurs Fe-KIT-6 .....	51
II.2.2.1. Synthèse en milieu acide .....	51
II.2.2.2. Synthèse en milieu basique : .....	52
II.2.3. Synthèse par greffage : .....	53

II.2.3.1. Préparation du support à greffer : le KIT-6 .....	54
II.2.3.2. dépôts de la phase active : .....	54
II.2.4. Synthèse hydrothermale pour les catalyseurs Ni-KIT-6.....	58
II.2.5. La préparation des catalyseurs bimétallique Fe-Ni /KIT-6 selon la synthèse hydrothermale. ....	61
II.2.6. La préparation des catalyseurs bimétallique Fe-Ni/KIT-6 selon la voie mécanique.....	62
II.2.7. La préparation des catalyseurs bimétalliques Zn, Ni et Fe supportés sur le support KIT-6 .....	62
II.3. Caractérisation des catalyseurs.....	63
II.3.1. Caractérisations "chimiques" :.....	63
II.3.1.1. Chromatographie .....	64
II.3.1.2. Analyses par adsorption – désorption d’azote à 77 K.....	64
II.3.2. Caractérisations "physiques" : .....	70
II.3.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre : .....	70
II.3.2.2. La résonance paramagnétique électronique (RPE) : .....	73
II.3.2.3. Spectroscopie infrarouge: .....	77
II.3.2.4. Spectroscopie UV-visible. ....	78
II.4. Réacteur catalytique : .....	79
II.4.1. Test catalytique : .....	79
II.4.2. Conversion $\alpha$ (%) : .....	81
II.4.3. Sélectivité S(%) : .....	81
II.4.5. Détermination des données cinétiques : .....	82
II.4.5.1. Elément de cinétique de réaction : .....	82
II.4.5.2. Calcul du flux de l’hydrocarbure : .....	82
II.4.5.3. Expression différentielle de la vitesse de réaction : .....	83
II.4.5.4. Expression de l’énergie d’activation apparente : .....	84
II.4.5.5. Effet de compensation.....	85
II.4.6. Les conditions expérimentale :.....	86
II.5. Les tests catalytiques de methanation du CO <sub>2</sub> .....	91
II.5.1. Conditions expérimentales.....	92
II.6. CONCLUSION.....	94
Références bibliographiques.....	94

### Chapitre III

III.1. Introduction.....	95
III.2. Catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale .....	97
III.2.1. Catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale avec le nitrate de fer comme précurseur d’ions de fer. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Fe-KIT-6.....	97
III.2.1.1. Diffraction des rayons X.....	97
a)En milieu acide « addition de l’acide chlorhydrique (HCl) dans la solution » .....	100
b)En milieu basique « addition de NH <sub>4</sub> OH » .....	100

III.2.1.2. Mesure d'adsorption- désorption d'azote.....	101
a)En milieu acide « addition de l'acide chlorhydrique (HCl) dans la solution » .....	101
b)En milieu basique« addition de NH <sub>4</sub> OH » .....	107
III.2.1.3. Spectroscopie d'UV-Vis.....	108
III.2.1.4. La spectroscopie infrarouge.....	115
III.2.1.5. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	118
III.2.2. Catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale avec le chlorure de fer comme précurseur d'ions de fer. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Fe-KIT-6 .....	121
III.2.2.1. Diffraction des rayons X.....	121
III.2.2.2. Mesure d'adsorption-désorption d'azote.....	122
III.2.2.3. Spectroscopie d'UV-Vis.....	123
III.2.2.4. La spectroscopie infrarouge.....	124
III.2.3. Catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale avec l'acétylacétonate de fer comme précurseur d'ions de fer. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Fe-KIT-6.....	125
III.2.3.1. Diffraction des rayons X.....	125
III.2.3.2. Mesure d'adsorption-désorption d'azote.....	126
III.2.3.4. La spectroscopie infrarouge.....	128
III.3. Catalyseurs préparés par greffage avec acétylacétonate de fer.....	129
III.3.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Fe-KIT-6.....	129
III.3.1.1. Diffraction des rayons X sur poudre.....	129
III.3.1.2. Mesure d'adsorption- désorption d'azote.....	130
III.3.1.3. Spectroscopie d'UV-Vis.....	131
III.3.1.4. La spectroscopie infrarouge.....	132
III.3.1.5. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	133
III.4. Réactivité catalytique des catalyseurs mésoporeux à base fer pour la réaction de conversion du méthylcyclopentane (MCP).....	136
III.4.1. Catalyseurs obtenus par la synthèse hydrothermale avec le nitrate de fer comme précurseur en milieu acide .....	136
III.4.1.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction.....	136
III.4.1.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température .....	145
III.4.1.3. Détermination des énergies apparentes d'activation.....	146
III.4.1.4. Effet de compensation .....	151
III.4.2. Catalyseurs obtenus par la synthèse hydrothermale avec le chlorure de fer comme précurseur en milieu acide.....	152
III.4.2.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction .....	152
III.4.3. Catalyseurs obtenus par la synthèse hydrothermale avec acétylacétonate de fer comme précurseur en milieu acide.....	154
III.4.3.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction .....	157
III.4.5. Etude de l'évolution de l'activité et de la sélectivité catalytique en fonction de la température pour des catalyseurs synthétisés par la méthode de greffage.....	158

<b>II.5. Discussion.....</b>	<b>163</b>
<b>Conclusion partielle.....</b>	<b>165</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>168</b>

#### chapitre IV

<b>IV.1. Introduction.....</b>	<b>197</b>
<b>IV.2. Catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale avec le chlorure de nickel comme précurseur. Caractérisation physico-chimique .....</b>	<b>198</b>
<b>IV.2.1. Diffraction des rayons X.....</b>	<b>198</b>
<b>IV.2.2. Adsorption - désorption d'azote .....</b>	<b>199</b>
a) L'influence du mode opératoire sur les propriétés texturales de Ni-KIT-6 .....	200
b) Influence du rapport Si/Ni .....	203
c) Influence de la température de la synthèse hydrothermale.....	204
<b>IV.2.3. Spectroscopie d'UV-Vis.....</b>	<b>206</b>
a) L'influence du mode opératoire.....	206
b) Influence du rapport Si/Ni .....	208
c) Influence de la température de synthèse .....	209
<b>IV.2.4. La spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>210</b>
<b>IV.3. Catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale avec le sulfate de nickel comme précurseur. Caractérisation physico-chimique.....</b>	<b>212</b>
<b>IV.3.1. Influence du mode opératoire .....</b>	<b>212</b>
<b>IV.3.1.1. Diffraction des rayons X.....</b>	<b>212</b>
<b>IV.3.1.2. Adsorption - désorption d'azote .....</b>	<b>213</b>
<b>IV.3.2. Influence du rapport Si/Ni .....</b>	<b>217</b>
<b>IV.3.2.1. Adsorption - désorption d'azote .....</b>	<b>217</b>
<b>IV.3.2.2. Spectroscopie d'UV-Vis.....</b>	<b>218</b>
<b>IV.3.2.3. La spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>220</b>
<b>IV.4. Catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale avec le chlorure de nickel comme précurseur. Etude de la réactivité catalytique dans la conversion du MCP .....</b>	<b>221</b>
<b>IV.4.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction.....</b>	<b>221</b>
<b>IV.4.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction .....</b>	<b>228</b>
<b>IV.4.3. Détermination des énergies apparentes d'activation. ....</b>	<b>231</b>
<b>IV.4.4. L'effet de compensation.....</b>	<b>233</b>
<b>IV.5. Catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale avec le sulfate de nickel comme précurseur. Etude de la réactivité catalytique dans la conversion du MCP .....</b>	<b>235</b>
<b>IV.5.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction.....</b>	<b>235</b>
<b>IV.5.2. Détermination des énergies apparentes d'activation. ....</b>	<b>241</b>
<b>IV.6. Conclusions partiels .....</b>	<b>244</b>
<b>IV.7. Références bibliographiques .....</b>	<b>246</b>

## Chapitre V

<b>V.1. Introduction</b> .....	247
<b>V.2. Catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 préparés par voie hydrothermale. Caractérisation physico-chimique</b> .....	247
<b>V.2.1. Diffraction des rayons X</b> .....	247
<b>V.2.2. Spectroscopie d'UV-Vis</b> .....	248
<b>V.2.3. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote</b> .....	249
<b>V.3. Catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 préparés par voie hydrothermale. Etude de la réactivité catalytique</b> .....	251
<b>V.3.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction</b>	251
<b>V.3.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction</b> .....	253
<b>A. Sélectivité dans la réaction de craquage (Sc)</b> .....	253
<b>B. Sélectivité dans la réaction d'ouverture de cycle (So)</b> .....	253
<b>C. Sélectivité dans la réaction d'élargissement (Se)</b> .....	254
<b>V.4. Catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 préparés par voie solide-solide. Caractérisation physico-chimique</b> .....	254
<b>V.4.1. Diffraction des rayons X</b> .....	254
<b>V.4.2. Spectroscopie d'UV-Vis</b> .....	255
<b>V.4.3. Réduction en température programmée (RTP)</b> .....	256
<b>V.4.4. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote</b> .....	257
<b>V.5. Catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 préparés par voie solide-solide. Réactivité catalytique</b> .....	259
<b>V.5.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction</b>	259
<b>V.5.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction</b> .....	260
<b>A. Sélectivité dans la réaction de craquage (Sc)</b> .....	260
<b>B. Sélectivité dans la réaction d'ouverture de cycle (So)</b> .....	261
<b>V.6. Catalyseurs bimétalliques Zn, Zn-Fe et Zn-Ni. Caractérisation physico-chimique</b> .....	262
<b>V.6.1. Diffraction des rayons X</b> .....	262
<b>V.6.2. Spectroscopie d'UV-Visible</b> .....	264
<b>V.6.3. Mesure d'adsorption-désorption d'azote</b> .....	266
<b>V.7. Catalyseurs bimétalliques Zn, Zn-Fe et Zn-Ni. Réactivité catalytique</b> .....	268
<b>V.7.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction</b>	268
<b>V.7.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction</b> .....	269
<b>A. Sélectivité dans la réaction de craquage (Sc)</b> .....	269
<b>B. Sélectivité dans la réaction d'ouverture (So)</b> .....	270
<b>C. Sélectivité dans la réaction d'élargissement (Se)</b> .....	271
<b>Conclusions partielles</b> .....	273
<b>Références bibliographiques</b> .....	274

**conclusion générale .....276**

# ***Introduction générale***

## **Introduction générale**

Le secteur de l'industrie pétrolière et d'automobile dans le monde a subi des changements radicaux ces 20 dernières années. L'augmentation de la consommation des hydrocarbures et leurs prix sont de plus en plus instables et imprévisibles. Les émissions automobiles font l'objet, dans la plupart des pays industrialisés, de mesures réglementaires. Ces limites deviennent de plus en plus sévères et les pays concernés plus nombreux. Portant initialement sur les émissions de CO et des HC imbrûlés, les normes ont ensuite été étendues aux NOx et aux particules, intéressant de ce fait les moteurs Diesel. Les normes environnementales mondiales, imposent que le carburant Diesel produits doit être « propre », avec un indice de cétane de la fraction Diesel plus élevés.

La législation contre la pollution oblige l'industrie automobile et pétrolière (carburants) à chercher et à développer de nouvelles technologies. Dans le but d'améliorer l'indice de cétane des gazoles, plusieurs études ont été orientés vers l'étude de l'hydrogénation totale des composés des cycles hydrocarbures aromatique en composés naphthéniques avec la formation de n paraffines.

La relation énergie -environnement est complexe, et joue un rôle crucial pour la mise en place d'un environnement de qualité dans le cadre du développement durable, tant à l'échelle mondiale qu'à l'échelle de la Région.

L'énergie est indispensable à la plupart des activités humaines, domestique comme industrielles ainsi la consommation des sources énergétiques a régulièrement augmenté.

Dans le monde, il existe différentes sources d'énergies utilisables afin de pouvoir répondre aux nombreuses demandes de la population mondiale, qui elle, augmente de jours en jours.

Le pétrole brut a présenté la plus grande partie de ce taux de dépendance énergétique et demeure la principale source d'énergie dans le monde [1]. Le pétrole est donc une fantastique matière première omniprésente dans l'industrie.

Depuis 1970, après la crise pétrolière on observe donc un accroissant notable des fractions pétrolières destinées à la formation des carburants. La part la plus importante de la consommation mondiale d'hydrocarbures est liée à son usage comme carburants (propane, butane, naphtha, essences, carburéacteurs, gasoil, fioul domestique).

Les principaux types de carburants « essence, carburéacteurs, gasoils » sont d'origine presque exclusivement pétrolière, et sont devenus indispensables dans les domaines comme les transports. En revanche, le secteur des transports est un secteur où la dimension

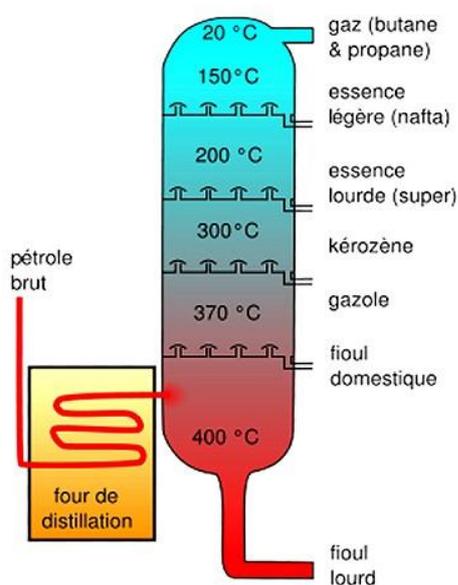
## Introduction générale

“environnementale” prend actuellement de plus en plus d'importance, où la route supplante très largement le déplacement aérien, par rail ou sur l'eau.

Pour caractériser l'offre d'énergie, il convient encore de tenir compte des coûts de transformation et de distribution. L'industrie du raffinage du pétrole brut a dû et devra continuer à faire appel à des techniques toujours plus complexes pour répondre aux modifications de la demande, en quantité (baisse des consommations de carburants lourds) et en qualité (protection de l'environnement).

La complexité de la composition du pétrole brut nécessite la mise en œuvre de procédés physiques de séparation permettant, sinon d'isoler les hydrocarbures purs, au moins d'obtenir des mélanges caractérisés par leur température d'ébullition « **Figure.1** » que l'on appelle coupes pétrolières (essences, gaz, kérosène, gasoil léger, gasoil lourd et résidu atmosphérique). L'opération qui consiste à séparer les divers éléments constitutifs du pétrole s'appelle le raffinage [2].

Les raffineries ont recours à des procédés de conversion pour permettre la transformation de produits lourds en coupes légers et moyennes avec l'amélioration de la qualité de la composition moléculaire des produits de la distillation. Ceci implique désormais un nombre croissant de procédés chimiques (hydrogénation, désulfuration, alkylation, isomérisation ...) qui s'apparentent de plus en plus à la pétrochimie [2].



**Figure .1** : Schéma de la tour de distillation avec les produits raffinés.

## *Introduction générale*

---

Sur le plan de la formation des produits, les propriétés physiques des carburants ont une influence primordiale sur l'alimentation moteur et la combustion, notamment dans toutes les conditions d'utilisation réputées les plus difficiles : démarrage, mise en action, fonctionnement par temps très froid ou très chaud, afin qu'ils soient conformes aux exigences et aux conditions des moteurs des véhicules. En effet, elles influent sur la consommation totale de carburant et sur le taux de renouvellement du parc automobile. Lors de la conception du moteur et du véhicule, le constructeur automobile tient compte des limitations imposées par les caractéristiques des carburants disponibles. Par ailleurs, le raffineur cherche à obtenir, à l'intérieur du domaine délimité par les spécifications, les meilleurs produits possible au moindre coût. Ces démarches complémentaires constituent ce qu'on appelle l'adaptation moteur-carburant [3].

Au niveau mondial, le moteur Diesel occupe, une place de plus en plus importante au sein du parc automobile mondial et en particulier en Europe. Le gazole routier distribué pour l'alimentation des moteurs diesel a des compositions dépendant du pétrole brut d'origine et du mode de formulation, mais il contient généralement un spectre très étendu « de C10 à C35 » d'hydrocarbures paraffiniques, principalement linéaires, qui restent difficilement en solution à des températures inférieures à 0°C. Aujourd'hui, le gazole est devenu, tout comme l'essence, un carburant noble auquel on demande, à la fois, de hautes performances, une qualité stable au cours du temps, contenant le moins de fractions lourds et de très faibles taux de pollution. Sa propriété sera un critère de qualité propre avec un indice de cétane plus élevé [4].

L'indice de cétane (IC) est un nombre constitue un indicateur de l'aptitude d'un gazole à l'auto-inflammation sous l'effet de la compression de l'air contenu dans le cylindre du moteur. L'IC des paraffines augmente avec la longueur de la chaîne principale, mais diminue avec le nombre et la complexité des ramifications, les oléfines présentent des indices de cétane inférieurs à ceux des paraffine correspondantes, les cycliques (naphtènes, cyclènes) tendent à réduire l'indice de cétane Sur les moteurs diesel, à injection directe ou indirecte, on estime qu'un indice proche de 50 constitue une valeur minimale acceptable pour réaliser un contrôle satisfaisant des différentes phases de la combustion. Içingür et all., [5] ont confirmé ces observations lors de leur étude sur des gazoles d'IC compris entre 51 et 61.

## Introduction générale

Ainsi, la norme européenne impose une valeur moyenne d'indice de cétane de 51 ; de 47 Aux États-Unis et 54 dans le Sud-Est asiatique [3]. On cite, dans le tableau ci-dessous, quelques valeurs de l'indice de cétane (IC) des paraffines obtenues lors de la réaction du MCP.

L'accroissement de l'indice de cétane provoque un décroissement du délai d'auto-inflammation, cet effet rend le fonctionnement du moteur diesel moins « dur », avec moins d'émission de bruit, ainsi qu'à une diminution des quantités de polluants.

Hydrocarbures	IC
n-Hexane	45
n-Heptane	54
2-méthylpentane	33
3-méthylpentane	30
2,3- Diméthylpentane	22
2,4 Diméthylpentane	29

**Tableau.1** : Valeurs de l'indice de cétane (IC) des paraffines.

L'obtention d'un très bas niveau de polluant des véhicules diesel ne peut se concevoir sans un indice de cétane suffisant pour le gazole. En revanche, la réglementation antipollution décidées et appliquées dans le monde depuis les années 1970 impose des normes d'émissions dans l'atmosphère de plus en plus rigoureuses, avec la réduction des émissions des gaz industriels et des gaz d'échappement des automobiles, ceci concerne le monoxyde de carbone « CO », les hydrocarbures « HC », les oxydes d'azote « NOx » et les particules. Ces produits sont appelés polluants classiques. Entre les véhicules à « essences » et le « diesel » : ces derniers sont soumis à une réglementation plus sévère pour CO, plus douce pour la somme HC+NOx et les particules. L.Nicos et all.,[6], ont étudié l'effet de l'indice de cétane du carburant diesel sur les émissions de polluant. Les résultats obtenus démontrent que l'augmentation du nombre de l'indice de cétane a tendance à réduire les émissions des gaz d'échappement des automobiles et les oxydes d'azote. De ce fait, des études ont été effectuées sur des carburants de substitution moins polluants.

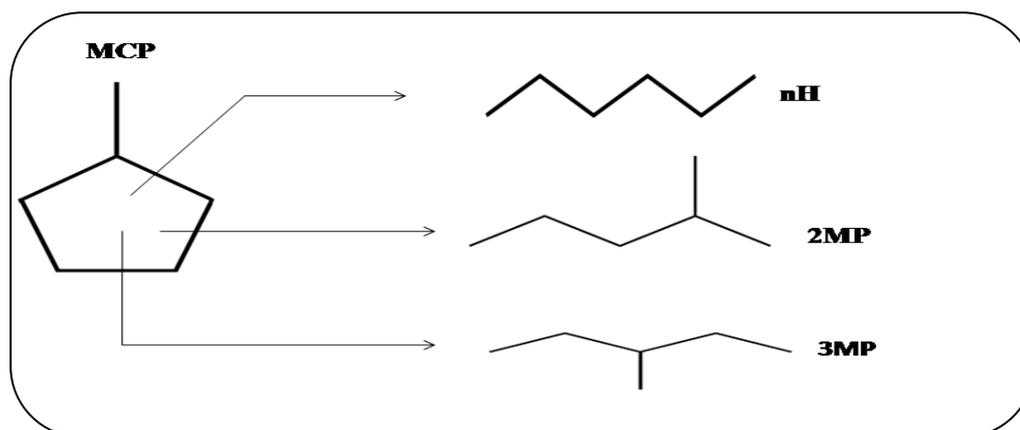
Il est donc possible d'augmenter l'IC par l'hydroconversion des naphènes qui conduits à l'obtention de paraffines. Dans ce procédé, il s'agit d'obtenir des chaînes d'alcanes les moins ramifiées possibles et possédantes le même nombre d'atomes de carbone que les

## Introduction générale

hydrocarbures de départ. Concernant les cycles, la majeure partie des études porte sur l'hydrogénolyse de naphènes (cycles saturés) légers (cyclopentane, alkylcyclopentanes).

L'hydrogénation des hydrocarbures insaturés n'est suffisamment rapide qu'en présence de catalyseur. Le choix de ce dernier fait non seulement intervenir l'activité, mais également la sélectivité et la stabilité en cours de fonctionnement [18]. De nombreuses espèces chimiques, métaux, oxydes et sulfures sont actives en hydrogénation. Dans le domaine des hydrocarbures, les métaux et les sulfures sont essentiellement utilisés.

Pour ce faire, les procédés catalytiques basés sur l'utilisation de catalyseurs ayant des métaux nobles (Pt, Ir, Rh) sont capables d'ouvrir, de manière sélective, les cycles naphéniques en n paraffines tout en évitant les réactions secondaires de craquage et d'élargissement de cycle. Dans tous les cas, les catalyseurs doivent être actifs et sélectifs. Notre étude concerne l'hydrogénolyse du cycle naphénique ; le méthylcyclopentane est la molécule sonde que nous avons choisie pour notre étude.



**Figure. 2 :** Hydrogénation et ouverture du « méthylcyclopentane ».

L'ouverture de cycle du méthylcyclopentane (MCP) est une réaction bien documentée. Pour convertir avec succès le MCP [7-8-9.10] des catalyseurs à base de métaux nobles du groupe VIII tels que Pt, Ir, Rh et Pd déposés sur différents supports sont utilisés.

Dans le cas du Pt la réaction est sensible à la structure. La taille des particules affecte la sélectivité du produit. Si la taille de particule de Pt est petite (~ 2 nm), la réaction suit un mécanisme dit « non-sélective » où les produits formés sont : 2- méthylpentane « 2-MP », 3- méthylpentane « 3 MP » et n-hexane (n-Hex), quand la taille de particules de Pt plus (~ 4-5 nm) grande, la réaction suit un mécanisme dit « sélectif » avec la formation exclusive des produits 2-MP et 3-MP [11]. D'autre part, pour l'Ir et le Rh la réaction MCP suit le

## *Introduction générale*

---

mécanisme sélectif [12-13]. A l'opposé, sur un catalyseur à base de palladium, quelle que soit la taille des particules métalliques l'hydrogénolyse du MCP est toujours « non sélectif ». En effet leur présence sur terre est épuisable ceci fait que leur coût est important. Ainsi, dans le contexte des fortes préoccupations environnementales actuelles, les chimistes se tournent vers l'utilisation des métaux non nobles. Ils sont intéressés particulièrement à des systèmes catalytiques permettant de substituer les métaux précieux et d'obtenir, après conditionnement, de nouveaux composés avec une bonne sélectivité et de bons rendements.

Les métaux non nobles (métaux de transition) possèdent des propriétés intéressantes pour l'industrie, ils sont de bons conducteurs thermiques et électriques. Leurs énergies de première ionisation sont inférieures à celle de l'hydrogène. Ils s'oxydent à l'air libre plus facilement que les métaux nobles. Ils peuvent former des ions libres avec une grande variété d'états d'oxydation. Les propriétés de ces métaux non nobles peuvent se coupler facilement avec les propriétés intéressantes de la nouvelle génération de matrices moléculaires mésoporeuses (MMS). Ainsi I. Fechette et al., ont étudié les catalyseurs Fe/TUD-1[14], Fe/KIT-6, Mo/KIT-6 et Mo-Fe/KIT-6[15], W/MCM-48[16], Mn/MCM48 et WMn/MCM48[17], comme substituts des métaux précieux pour la réaction d'ouverture de cycle du MCP. La conversion du MCP sur ces catalyseurs est plus faible par comparaison avec des catalyseurs de métaux nobles.

Dans le cadre de ce projet, les études concernent en particulier la préparation, la caractérisation et la mesure des performances catalytiques des catalyseurs à base des oxydes Fe, Ni et Zn supportés sur les nouveaux matériaux mésoporeux silicique KIT-6 en hydroconversion de cycle du MCP, en jouant sur les modes opératoires de préparation des catalyseurs et sur la composition de la phase métallique.

Le but est de mettre au point un système catalytique qui permet d'améliorer la qualité des carburants par de nouveaux catalyseurs comme substituants des métaux précieux.

Dans cette thèse, l'objectif de ce travail se décline en deux parties:

- étudier uniquement la réaction d'ouverture de cycle naphthénique, en l'occurrence la molécule de méthylcyclopentane (MCP) – une molécule sonde ;
- trouver un système catalytique, avec un coût plus faible et en grande disponibilité naturelle, qui présente des performances catalytiques proches de celles des métaux précieux. Nous étudierons les oxydes de Fe, Ni et Zn.

Le présent manuscrit est structuré en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous

## *Introduction générale*

---

Nous exposerons tout d'abord des généralités sur la catalyse et les catalyseurs. Puis, nous donnerons un rappel historique sur les nouveaux matériaux mésoporeux organisés silicique. Enfin, nous effectuons un résumé des résultats de la littérature consacrées à la réaction de conversion de cycle du MCP.

Le deuxième chapitre décrit les réactifs employés, les méthodes de préparation de nos catalyseurs dans les différents modes opératoires, ainsi que les principes et conditions expérimentales des différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

Le troisième chapitre est articulé autour de deux parties. La première présente les caractérisations physico-chimique de nos catalyseurs monométalliques à base de fer supportés sur la matrice mésoporeuse du KIT-6 obtenus selon la voie hydrothermale, avec différents condition opératoires, au par greffage. En plus de leurs réactivités catalytiques dans la conversion de cycle du MCP.

Le quatrième chapitre concerne les catalyseurs monométalliques à base de Ni supportés sur la matrice mésoporeuse du KIT-6 obtenus selon la voie hydrothermale, avec différents condition opératoires.

Le cinquième chapitre rassemblera les catalyseurs bimétalliques à base de fer, nickel et zinc supportés sur la matrice mésoporeuse du KIT-6 synthétisés selon la voie hydrothermale au par voie mécanique.

### **Référence bibliographique**

- [1] S.E.Chitour "raffinage du pétrole", Tom 1, Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediène 1983.
- [2] G. Leferbvre "chimie des hydrocarbures. Cours de l'école nationale supérieur du pétrole et de moteurs".
- [3] J.C.GUIBET carburants et moteurs, technologies, énergies environnement.Tome1.Edition 1997
- [4] J.C. GUIBET carburants et moteurs, technologies, énergies environnement.Tome2.Edition 1997
- [5] Y. İcingür, D. Altıparmak, Energy Conversion and Management 2003, 44, 389.
- [6] N. Ladommatos, M. Parsi, A. Knowles. 0016-2361(94)00223-5.
- [7] F. Garin, S. Aeiyaç, P. legare, G. Maire. Journal of Catalysis 77, 323-337(1982).
- [8] F. Zaera, D. Godbey, G. A. Somorjai. Journal of Catalysis 101, 73-80 (1986).
- [9] D. Teschner , Z. Paála, D. Duprez . Catalysis Today 65 (2001) 185–190
- [10] S. G. Brandenberger, w. l. Callender, w. k. Meerbott. Journal of Catalysis 42,282-287 (1976)
- [11] Y. Barron, G. Maire, J.M. Muller, F.G. Gault, J. Catal. 1966, 5, 428.
- [12] J. G. Van Enden, E. H. Van Broekhoven, C. T. J. Wreesman, V. Ponc. Journal of Catalysis 87, 468-477 (1984).
- [13] D. Teschner, K. Matusek, Z. Paal. Journal of Catalysis 192, 335-343 (2000).
- [14] S. Haddoum , I. Fechete , B. Donnio , F.Garin, D. Lutiç, C. E. Chitour. Catalysis Communications 27 (2012) 141–147
- [15] A. Boulaoued , I. Fechete , B. Donnio , M. Bernard , P. Turek ,F. Garin. Microporous and Mesoporous Materials 155 (2012) 131–142
- [16] I. Fechete, B. Donnio, O. Ersen, T. Dintzer, A. Djeddi, F. Garin, Applied Surface Science 257 (2011) 2791–2800.
- [17] I. Fechete, O. Ersen, F. Garin, A. Lazarc, A. Racha. Catal. Sci. Technol., 2013, 3, 444
- [18] hydrogénation des hydrocarbures J5500, Catalyse hétérogène. Mode d'action des catalyseurs [J 1 250]. Technique d'ingénieur.

# ***Chapitre I***

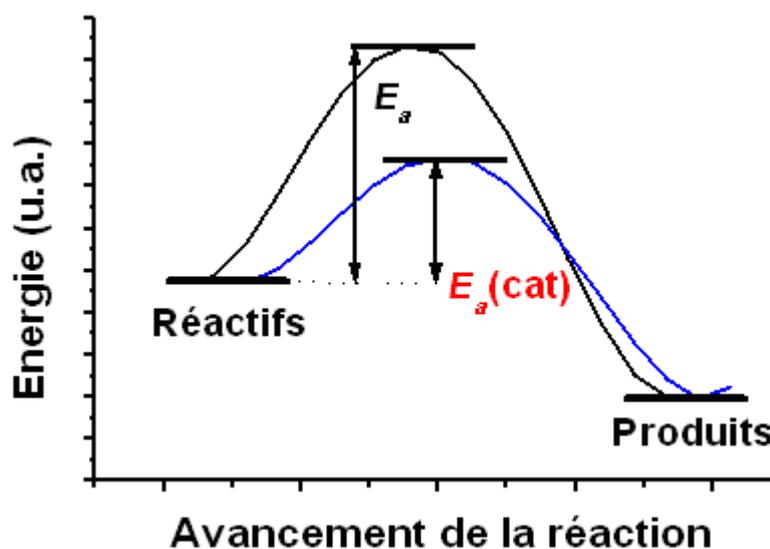
***REVUE BIBLIOGRAPHIQUE***

Dans ce chapitre nous allons traiter de la catalyse hétérogène et comment vont être préparés ces matériaux, puis de la réaction que l'on a utilisée et enfin nous parlerons de la caractérisation de ces catalyseurs.

## I.1. La Catalyse et les catalyseurs : Généralités

La catalyse est l'une des sciences les plus anciennes ayant utilisé ou cherché à utiliser des nanomatériaux comme support ou phase active des catalyseurs. Selon Ostwald, on appelle catalyseur « toute substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finals de la réaction ». En général un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction sans en être affecté [1]. L'acte catalytique est en effet une réaction de surface et d'interface qui nécessite non seulement une dispersion contrôlée des centres actifs mais également une maîtrise de la structure de ces centres actifs. L'amélioration de ces performances nécessite ainsi une réelle définition des matériaux à l'échelle nanométrique. L'utilisation d'un catalyseur est d'une grande importance afin :

- D'employer de nouvelles matières premières.
- De contribuer la protection de l'environnement.
- De diminution les coûts énergétiques.



**Fig.I.1** : Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est  $E_a$  sans catalyseur et  $E_a(\text{Cat})$  en présence d'un catalyseur.

**I.1.1. Les différents types de catalyse :**

Actuellement, il existe trois types de catalyse : La biocatalyse, où les enzymes possèdent des sites actifs, la catalyse homogène, où le catalyseur et les produits sont dans une même phase réactionnelle et la catalyse hétérogène, où les produits se trouvent en général en phase liquide ou gazeuse et le catalyseur en phase solide.

Le catalyseur est souvent le composé le plus onéreux dans une réaction chimique. Le fait de pouvoir le récupérer donne un avantage économique (réduction des coûts de production) ainsi qu'écologique (réduction des déchets/émissions) ce qui lui permet d'être très utilisé et il est de plus en plus incontournable dans tous les domaines liés aux problèmes environnementaux et énergétiques approchant de près ou de loin la chimie. Actuellement, plusieurs domaines sont de grands consommateurs de catalyseurs hétérogènes [1].

**I.1.2. Préparation et mise en œuvre des catalyseurs solides :****I.1.2.1. Choix d'un catalyseur :**

Le catalyseur à utiliser pour une transformation est un solide complexe, comportant au moins une phase active et un support. Ses caractéristiques doivent répondre à tout un ensemble de conditions.

En premier lieu viennent les caractérisations cinétiques chimiques. L'activité du catalyseur est exprimée soit par la vitesse spécifique exprimée par masse de catalyseur, ou par la vitesse intrinsèque exprimée par surface active. Ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de limitations diffusionnelles. Le catalyseur doit aussi être sélectif et ses propriétés doivent rester stables en cours de fonctionnement.

Puis, parmi les caractéristiques physiques, il faut citer la texture du support sa surface spécifique, sa porosité et son aptitude à maintenir une bonne dispersion de la phase active, notamment s'il s'agit de métaux qui ont une tendance au frittage.

Enfin, les caractéristiques mécaniques comme les résistances à l'écrasement, à l'attrition ou aux variations de pression, conditionnent le choix du support et sa mise en forme. Les considérations de prix de revient conduisent à éviter le plus possible à recourir à des constituants rares et chers ou à des formules catalytiques dont l'élaboration est longue et complexe.

**I.1.2.2. Elaboration des catalyseurs :**

Durant ces dernières décennies, beaucoup de chercheurs dans le domaine de la catalyse hétérogène ont focalisé leur attention sur l'étude de l'influence de la méthode et des conditions

de préparation sur l'efficacité des catalyseurs. La première étape dans l'élaboration d'un catalyseur est souvent l'obtention d'un oxyde à texture développée [2].

✓ **Précipitation par filière sol-gel :**

Certaines réactions de précipitation en milieu aqueux fournissent des gels, amorphes ou très mal cristallisés comme la silice. La première étape est la formation d'un sol, qui est une solution colloïdale limpide dont les micelles ont des tailles allant de 5 à 100nm. Par agglomération des micelles, le sol se transforme ensuite en gel.

✓ **Transformation hydrothermale :**

Les réactions de précipitation s'accompagnent souvent de transformation hydrothermiques, qui consistent en la dissolution partielle du solide « ou de gel » dans la solution, puis les espèces dissoutes migrent et précipitent à nouveau pour donner un solide qui diffère du solide de départ par sa structure ou par sa texture. Ces transformations sont lentes et, en générale, limitées par la vitesse de dissolution. L'opération peut être réalisée à des températures assez basses (mûrissement) ou supérieures à 100°C « autoclavage ».

✓ **Imprégnation des supports par un précurseur :**

L'imprégnation d'un support par un précurseur de phase active peut être envisagée par voie sèche (méthode de dépôt chimique en phase vapeur) mais, plus généralement, on met en solution les sels précurseurs, puis on chasse le solvant par chauffage. L'objectif est d'obtenir la meilleure dispersion possible de l'agent précurseur. Il est donc souhaitable de créer une interaction entre le composé actif et le support dès la phase d'imprégnation.

✓ **Séchage :**

Le séchage, réalisé à des températures allant de 100 à 200°C, élimine l'eau ou le solvant contenu dans les pores du solide, sans provoquer de modification de structure.

✓ **La calcination :**

La calcination, effectuée à l'air et à une température supérieure à celle de tous les traitements ultérieurs, permet d'obtenir une structure bien déterminée du support et des phases actives éventuellement déposées. Elle provoque aussi un ajustement des propriétés texturales permettant d'obtenir une bonne résistance mécaniques [2.3].

✓ **Réduction :**

Lors de cette phase finale de l'élaboration, le précurseur métallique est transformé en métal par réduction sous hydrogène ou CO.

**✓ Formation de coke :**

La formation de coke, qui résulte principalement d'une forte adsorption suite à un craquage poussé des hydrocarbures est favorisée par une haute température et une basse pression. Elle est en outre dans l'industrie pétrolière favorisée par une augmentation du point d'ébullition final de la charge qui apporte d'une part des hydrocarbures aromatiques polycycliques promoteurs de coke et des molécules longues pouvant fournir des oléfines et des dioléfines génératrices d'aromatiques, puis de coke.

**I.1.3. Propriétés fondamentales des catalyseurs****I.1.3.1. Activité :**

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité importante et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

**I.1.3.2. Sélectivité :**

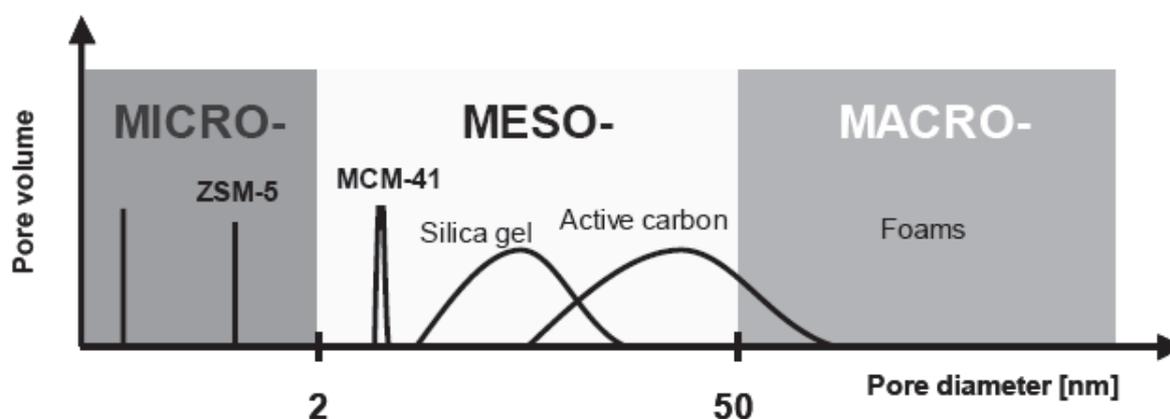
Des réactifs donnés peuvent conduire à des produits de réaction différents selon la façon de les utiliser. Aussi, si l'on souhaite fabriquer un produit déterminé dans un état assez pur, on a intérêt à mettre en œuvre un catalyseur spécifique de la réaction qui conduit au produit cherché. En augmentant la vitesse de la réaction correspondante, on évite la production de produits non désirés. Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre. Sous l'influence du catalyseur, la direction de la réaction est modifiée. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

**I.1.3.3. Stabilité :**

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

## I.2. Matériaux mésostructurés :

Les matériaux poreux naturels ou synthétiques ont trouvé une large application dans divers procédés industriels. Les matériaux poreux sont classés selon leur taille de pores : d'après la classification I.U.P.A.C [4] **Fig.I.2**, on parlera d'un matériau microporeux lorsque le diamètre  $\phi$  des pores est inférieur à 2 nm, mésoporeux pour  $\phi$  compris entre 2 et 50 nm, et enfin macroporeux pour  $\phi$  supérieur à 50 nm. L'utilisation des matériaux macroporeux comme catalyseurs ou adsorbant est relativement limitée à cause de leurs faibles surfaces et leurs larges pores non uniformes. Par contre, les matériaux microporeux et mésoporeux sont largement utilisés notamment dans les domaines de la catalyse et l'adsorption.



**Fig.I.2** : Classification IUPAC des matériaux poreux en fonction de leur diamètre de pore [5].

### I.2.1. Les matériaux macroporeux :

Les matériaux macroporeux, c'est-à-dire ceux dont le diamètre de pore est supérieur à 50 nm. Ces matériaux se présentent généralement sous la forme de mousses. Les macropores sont notamment requis dans le domaine biomédical pour la fabrication de prothèses médicales [5].

### I.2.2 Les matériaux microporeux :

Les zéolithes, silicoaluminates cristallisés, se sont révélées dans les soixante dernières années comme constituant une classe de matériaux particulièrement intéressante. Les premières applications vers les années 1940 comme échangeurs d'ions ou adsorbants ont été suivies vers 1960 par des emplois en catalyse acide. Depuis cette période, l'utilisation des zéolites comme catalyseurs a cru considérablement au point que ces solides constituent actuellement le catalyseur le plus employé dans le monde. Cependant leur petite taille de pores, de 0,5 à 1,5 nm, limite les possibilités d'accès des réactifs. Ceci a motivé la recherche de synthèse de matériaux à porosité élargie. Une solution astucieuse a été développée en 1992

par la Mobil Oil Company [6,7] : s'inspirant du mode de synthèse des zéolithes basé sur l'organisation de la structure cristalline autour d'un agent structurant simple, tels les sels d'ammonium quaternaires. Les chercheurs ont remplacé ce dernier par des micelles d'agent tensioactif. Ils ont ainsi obtenu des silices amorphes, mais dont la porosité est homogène et organisée à longue distance.

### **I.2.3. Les Matériaux mésoporeux :**

L'utilisation des matériaux microporeux est limitée à la transformation de molécules ayant des diamètres cinétiques inférieurs à 15Å. Avec des molécules plus encombrantes, des limitations liées à la diffusion à l'intérieur des pores vont restreindre les possibilités de transformation chimique. Pour améliorer l'accession des molécules aux sites actifs les chercheurs ont orienté leurs travaux vers la synthèse de matériaux possédant des pores uniforme avec des tailles plus importantes.

Ce n'est qu'en 1992 que les chercheurs de la Mobil Oil corporation ont réalisé des études détaillées pour la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de matériaux de type silicates inorganiques mésoporeux, appelés M41S, dont les silices MCM (Mobil Composition of Mater) font partie [8.9], composé synthétisé à partir d'un agent tensioactif. Les matériaux mésoporeux sont d'un grand intérêt en raison de leur structure des pores très ordonnée, surface spécifique élevée, et la taille des pores est adaptable [10-11].

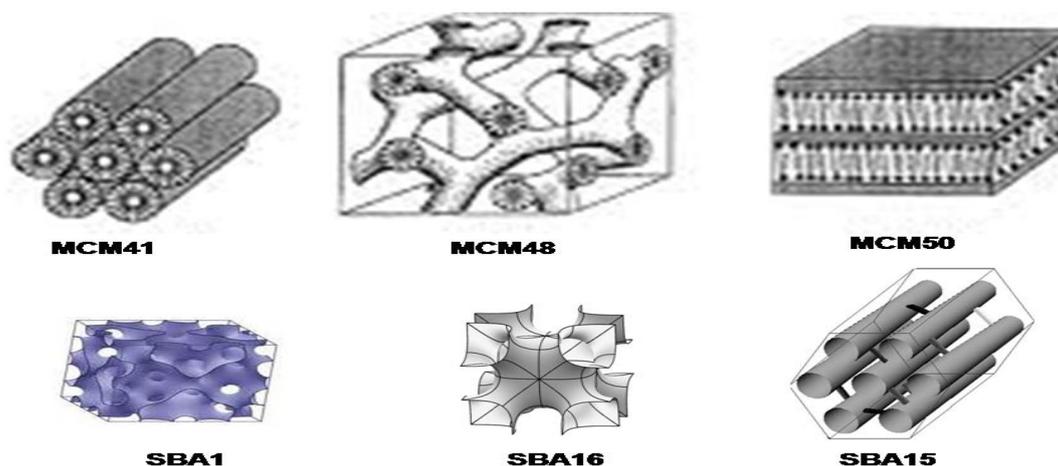
Les tensioactifs sont des entités qui possèdent un caractère amphiphile, ils sont constitués d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. La partie hydrophile ou tête polaire présente une forte affinité pour les molécules d'eau, elle peut être cationique, anionique ou neutre. La partie hydrophobe comporte une ou plusieurs chaînes aliphatiques.

Cette famille de composés comporte les matériaux de type « MCM-41 » [12] dont l'arrangement des pores est hexagonal 2D (p6mm), MCM-48, d'arrangement 3D cubique (Ia3d) MCM-50, de structure lamellaire (p2) [13.14]. Composés présentés dans la **Fig.I.3**. L'utilisation d'un tensioactif neutre de type copolymère tribloc en milieu acide a ainsi conduit à la famille des matériaux SBA « Santa Barbara » [15].

La famille M41S de composés silicique aluminosiliciques mésoporeux, est ionique dans un premier temps puis neutre par la suite « SBA-15 » [16]. Ces matériaux possèdent de très grandes surfaces spécifiques de l'ordre de 1000 m<sup>2</sup>/g, une plus grande taille de mésopores, des murs poreux amorphes. La taille finale des pores peut être modifiée à loisir en changeant la longueur de la chaîne des tensioactifs utilisés. Les premiers matériaux mésostructuré de type SBA-15 ont été synthétisés par Zhao et al. en 1998 [17]. Ces matériaux ont été préparés à

partir de copolymère tribloc neutre le Pluronic P123 de formule POE20POP70POE20 et de tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice, qui est hydrolysé en milieu fortement acide.

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type, FDU [18], KIT [19], TUD [20].



**Fig.I.3:** Structures des matériaux MCM-41, MCM-48, MCM-50, SBA1, SBA15, SBA16 [21.22].

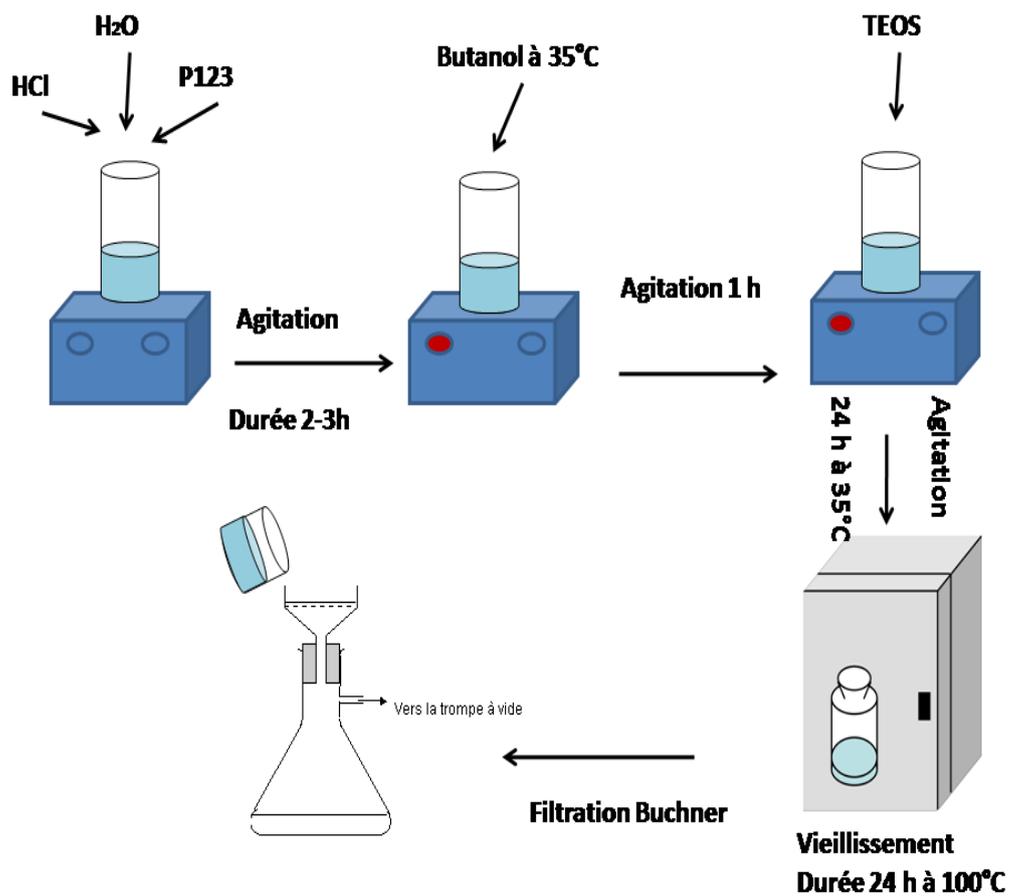
La synthèse des matériaux de types MCM41 purement silicique en solution aqueuse acide, a été décrite pour la première fois par Beck et al.,[23]. Les matériaux MCM41 sont caractérisés par une distribution régulière des pores dans le domaine des mésopores « 20 à 100Å », les pores sont séparés par des murs en silice amorphe dont l'épaisseur est comprise entre 10-15Å. L'épaisseur des murs détermine la stabilité du matériau. Les matériaux MCM41 qui présentent un réseau hexagonal régulier de pores de tailles bien définies, une surface spécifique très élevée souvent supérieurs 1000 m<sup>2</sup>/g, et une haute stabilité chimique et thermique, ont été très étudiés et utilisés. La formation du réseau silicaté des MCM41, est réalisée par hydrolyse puis condensation du précurseur silicique. Suivant le procédé sol-gel, s'effectue alors autour des micelles auto-assemblées de tensioactif de type cationique. L'élimination du tensioactif par, extraction ou calcination, conduit au matériau final.

Quelques années plus tard, parmi les différents matériaux mésoporeux disponibles, une silice ordonnée cubique de symétrie Ia3d « KIT-6 » avec haute stabilité hydrothermique et

thermique grâce à sa grande taille des pores ; l'épaisseur des parois des pores; grande surface, ce matériau a été découverte par F.Kleitz et al [24].

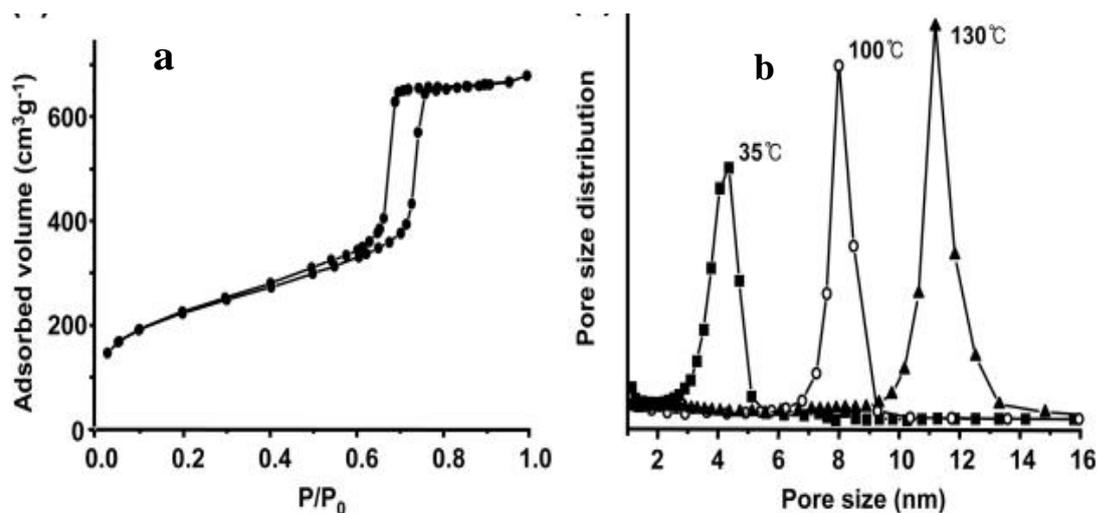
Cette structure a reçu beaucoup d'attention en raison de son potentiel d'application dans la catalyse, les séparations et l'adsorption [25-26].

La famille de KIT-n a été synthétisée à partir d'un mélange n-butanol/P123 [24.27]. La synthèse se fait assez simplement suivit le procédé décrit par F.Kleitz et al. Le TEOS a été utilisé comme précurseur de silice et P123, qui est un copolymère non ionique, comme agent tensioactif. Le protocole de synthèse est schématisé sur la **Fig.I.4**. 6g de P123 est tout d'abord mis dans 217g d'eau distillée et 11.8g d'acide chlorhydrique concentré « HCl 35% » où il se dissout. Puis 6g de Butanol (Aldrich 99.4%) ont été ajoutés sous agitation à 35 °C. En suite, après une heure d'agitation le précurseur de silice est ajouté. Le mélange a été laissé sous agitation pendant une durée de 24 h à 35°C pour l'étape de la maturation, Une fois la mésostructure formée, elle est consolidée par une étape de vieillissement ou traitement hydrothermique. Il est aussi possible à cette étape de contrôler la taille des pores. La solution obtenue est placée dans un autoclave mis dans une étuve à 100°C pendant une durée de 24 h. Une partie de la substance obtenue après la filtration sans lavage a été séché à 100°C. L'avantage de ce support réside dans sa surface spécifique élevée « > 600 m<sup>2</sup>/g ». Une distribution étroite de pores (de 5 nm à 11 nm).



**Fig.I.4** : Synthèse d'une silice mésoporeuse organisée type de KIT-6- selon le protocole décrit par F.Kleitz et al. [24]

L'isotherme d'absorption-désorption d'azote à 77 K, obtenue pour le matériau mésoporeux KIT-6 calciné, présente d'hystérésis d'adsorption désorption. Elle est classifiée comme étant un isotherme de type IV avec une forte condensation capillaire à des pressions relativement élevées « Figure I-4». Le matériau typiquement synthétisé à  $100^\circ\text{C}$  a une surface spécifique de  $800\text{ m}^2/\text{g}$ , le volume de pores atteignant  $1,05\text{ cm}^3$  et la taille moyenne des pores est de  $8,5\text{ nm}$ . La variation de la température lors du traitement hydrothermal entre  $35$  à  $130^\circ\text{C}$  permet une adaptation effective des diamètres des mésopores, allant de  $4$  à  $12\text{ nm}$ , comme illustré sur la **Fig.I.5**.



**Fig.I.5** : a) adsorption–désorption à 77 K pour KIT-6 synthétisé à 100 °C. b) distribution des pores de KIT-6. La synthèse a été réalisée avec une variation de la température de traitement entre 35 à 130 °C hydrothermale [24].

Les matériaux de type SBA-n et KIT-n se différencient par la structure de leurs parois poreuses.

### I.3. Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés :

La formation des matériaux mésoporeux a été effectuée par 2 mécanismes présente par suit :

#### I.3.1. Le mécanisme d’auto-assemblage coopératif CTM :

On s’orientera vers un mécanisme coopératif quand la phase cristalline liquide lyotropique est formée par co-assemblage de la source de silice et des molécules de surfactant (même à faible concentration de ce dernier) [28]. Le mécanisme d’auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l’eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et est appliqué à la Silice.

La première étape de ce mécanisme « **Fig.I.6** », la polymérisation intramicellaire, est l’interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. L’arrangement micellaire peut être modifié par des nombreux facteurs, telles que la température, la force ionique du milieu ou la polarisation du contre ion. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s’auto-associent pour former progressivement

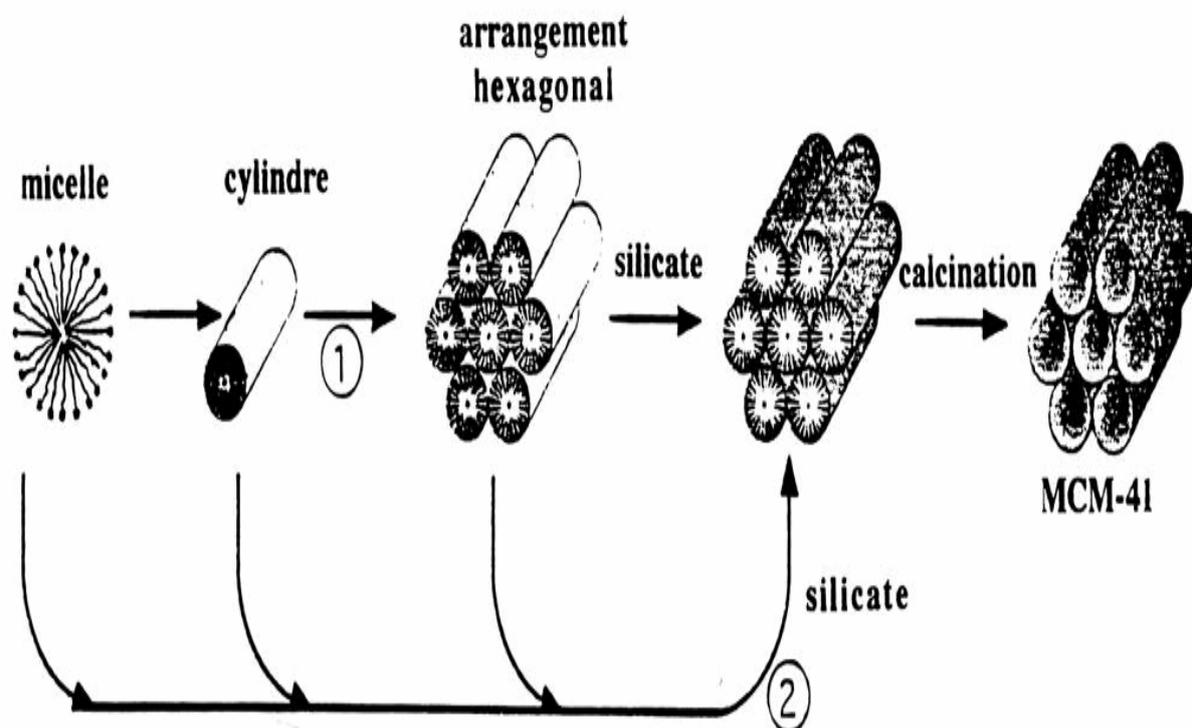
une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

### **I.3.2. Le mécanisme transcriptif LCT :**

On parle d'auto-assemblage (« True Liquid Crystal Templating » ou TLCT en anglais) quand la concentration du surfactant est suffisante pour former une phase cristalline liquide lyotropique en absence de silicate. Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des mésostructures organisées M41S.

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée. Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus probable de Structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

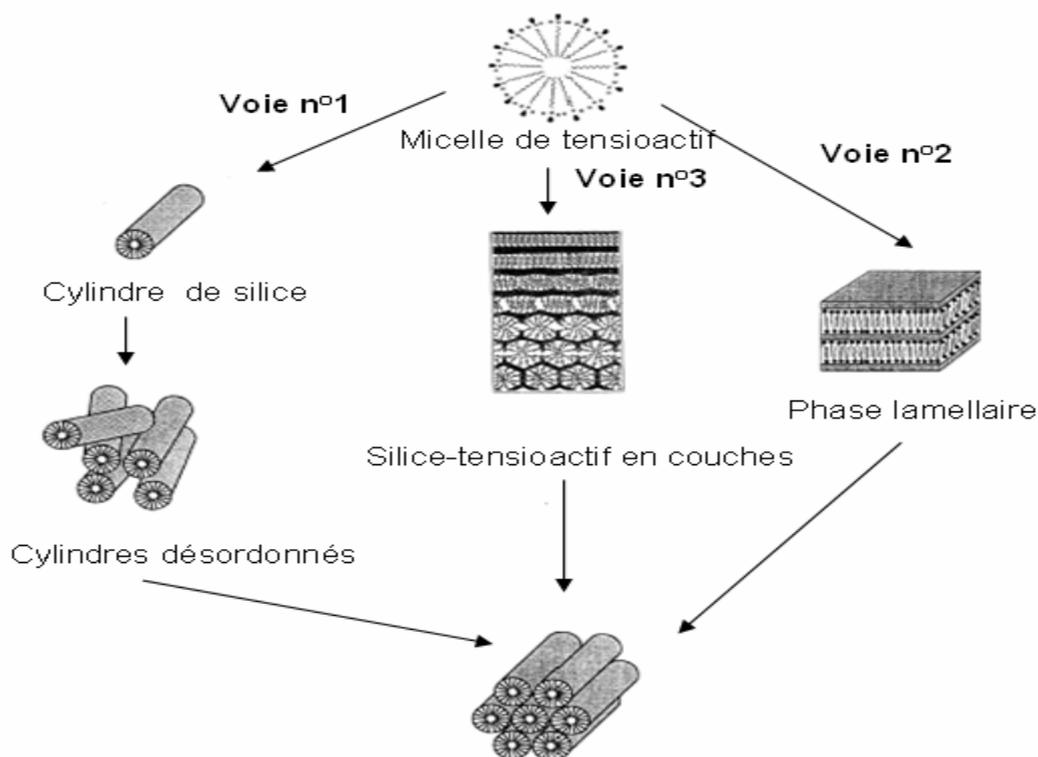
Une autre voie de synthèse utilisant également des systèmes à base de tensioactifs a été proposée pour préparer des matériaux organisés à base de silice. La polymérisation a lieu cette fois-ci directement autour de cristaux liquides. Cette voie de synthèse est appelée Liquid Crystal Templating (LCT).



**Fig.I.6:** Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : 1) LCT et 2) Auto assemblage CTM [21.29].

En solution aqueuse, les molécules de tensioactifs amphiphiles peuvent donner lieu, selon leur concentration, à différents réarrangements appelés mésophases. La forme des micelles dépend également de la température et de la concentration en tensioactif.

La concentration joue un rôle majeur sur la structure prise par les molécules. Ainsi, dans un solvant polaire, tel que l'eau, les molécules de tensioactif s'organisent différemment. À très faible concentration, les molécules sont dispersées aléatoirement. En augmentant un peu cette concentration, les molécules s'assemblent pour former des structures sphériques, des micelles où les chaînes hydrophobes se retrouvent à l'intérieur et les parties hydrophiles en surface. Si la concentration augmente encore, ces micelles forment des cylindres isolés puis s'agrègent sous forme de réseau hexagonal (**Fig.I.7**). Par la suite, si la concentration est encore augmentée, des phases lamellaires (MCM-50) apparaissent avec, parfois, des phases cubiques (formation de réseaux 3D complexes comme la MCM-48). L'ajout du précurseur de silice à ce milieu permet ensuite de former le réseau inorganique.



**Fig.I.7** : Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : 1) TLCT et 2) Auto-assemblage [21.29].

#### I.4. Les interactions tensioactif-précurseur :

Plusieurs voies de synthèse, exploitant différents types d'interactions entre le précurseur inorganique et l'agent structurant ont été exploitées. La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction [30].

Entre le gabarit et le précurseur inorganique. Les matériaux ainsi obtenus diffèrent selon la nature du tensioactif, en particulier s'il s'agit de molécules de tensioactif chargées ou non. Ainsi les interactions entre le tensioactif « noté S » et les silanols de surface « notés I » seront de type électrostatique dans le cas d'une molécule de tensioactif chargée « **Fig.I.8** ».

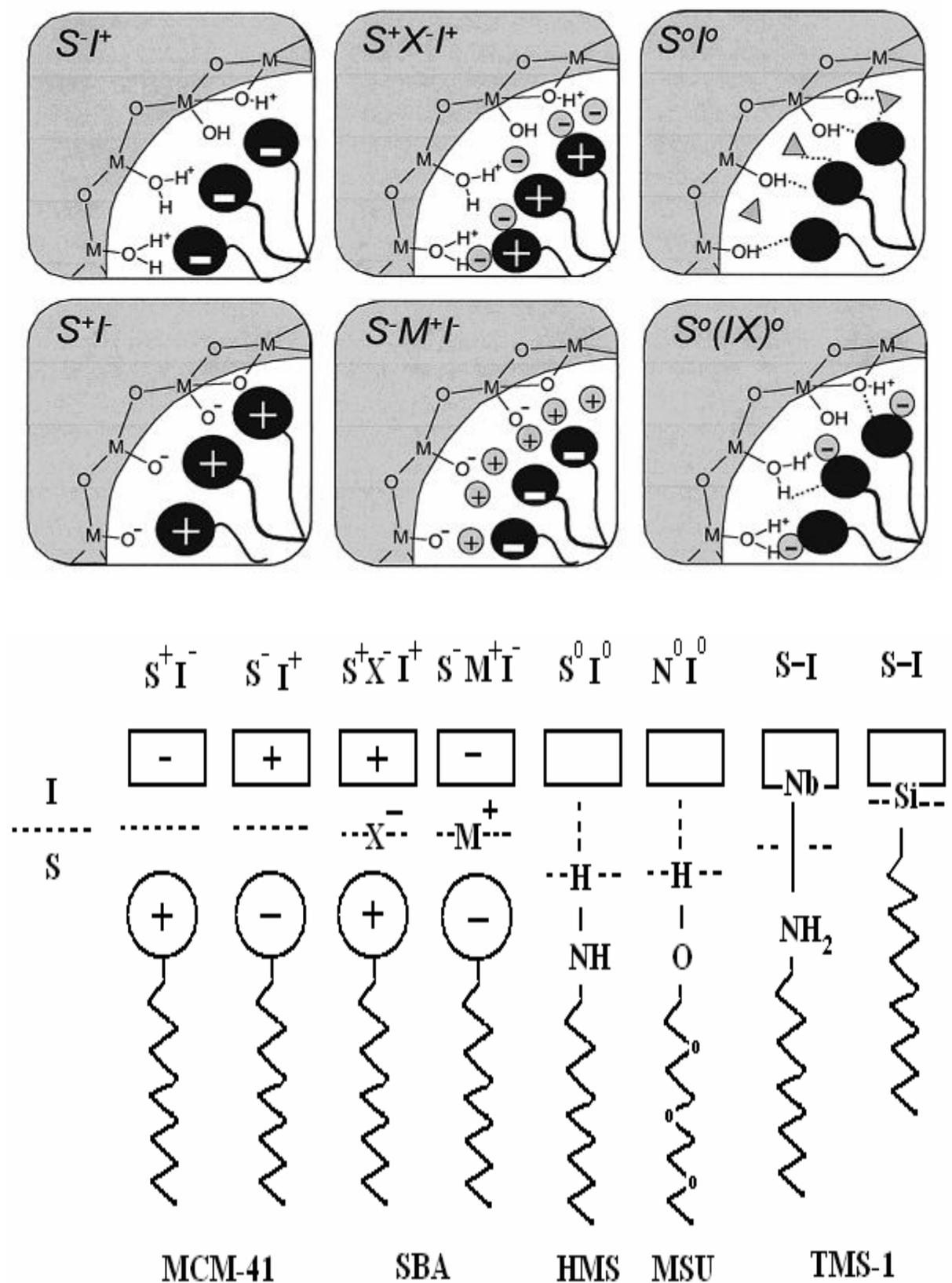


Fig.I.8 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface.

**I.4.1. Mécanisme  $S^+ I^-$  :**

$S^+I^-$  en milieu basique ou  $S^+XI^+$  en milieu acide dans le cas d'un tensioactif cationique. Les espèces siliciques chargées négativement  $I^-$  condensent et polymérisent à surface des micelles chargées positivement  $S^+$  donnant lieu au complexe hexagonal organique-inorganique ( $S+I^-$ ) ; la calcination de ce complexe révèle une charpente solide hexagonale de ce tamis moléculaire mésoporeux note MCM41 [30].

**I.4.2. Mécanisme  $S^- I^+$  :**

$S^-I^+$  en milieu acide ou  $S^-MI^+$  en milieu basique dans le cas d'un tensioactif anionique, [33. 34.35.36]. Par 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 lamellaire, d'oxyde de plomb ( $Pb^{2+}$ ) et de fer ( $Fe^{2+}$ ) a été réalisée de cette façon.

**I.4.3. Voie neutre ( $S^0 I^0$ ):**

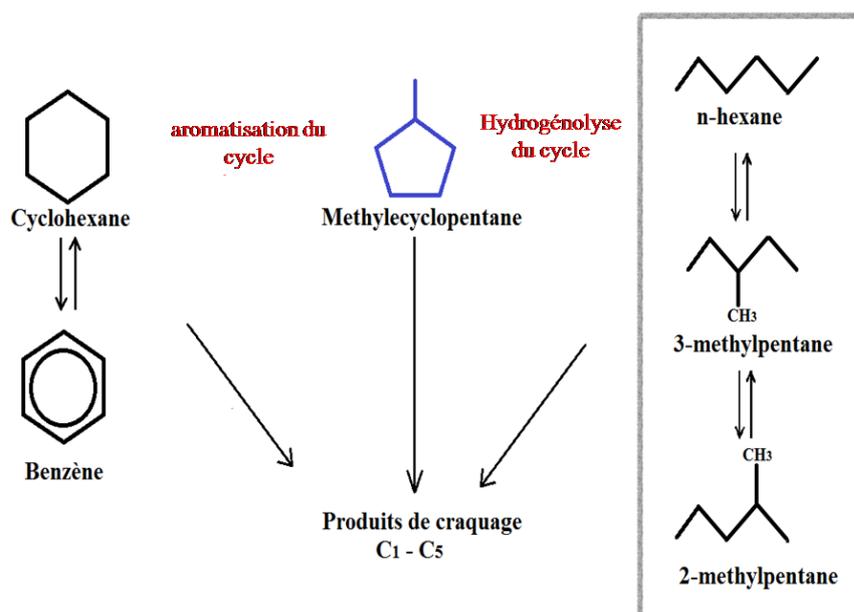
Tanev et Pinnavaia ont proposé une nouvelle voie de synthèse de matériaux mésoporeux silicique hexagonaux HMS (hexagonal mesoporous silicas) [37] en milieu neutre qu'ils nomment  $S I$  (avec  $S$  : surfactant neutre, ici l'amine et  $I$  : précurseur inorganique neutre). Ils sont synthétisés à température ambiante, par addition d'orthosilicate d'éthyle  $Si(OC_2H_5)_4$  en solution alcoolique à une solution aqueuse d'amine primaire ( $C_nH_{2n+1}NH_2$ ) ; les interactions agent structurant /espèce inorganique sont plus de nature électrostatique mais se produisent par l'intermédiaire de liaisons hydrogène plus faibles.

MSU (Michigan State University) [38], où le tensioactif est neutre ou non ionique, et en interaction par liaisons hydrogènes avec les silanols de surface. Les matériaux obtenus présentent des surfaces spécifiques et des volumes comparables à ceux des MCM-41 et MCM-48, mais une distribution de pores plus large. Enfin, les matériaux de type SBA-15 (Santa Barbara numéro 15) [39-40] sont obtenus en milieu acide à partir d'un copolymère trois blocs jouant le rôle du gabarit. Dans ce cas, les interactions sont de type  $(SOH^+)(X-I^-)$ . L'arrangement des pores est hexagonal 2D ( $p6mm$ ), et les SBA-15 présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'une épaisseur de mur de 3 à 7 nm, une taille de pore ajustable de 4 à 15 nm, ainsi qu'une grande stabilité thermique et hydrothermale.

L'objectif de ce travail est d'optimiser une méthode de préparation d'un catalyseur à base de fer, nickel et zinc supporté sur la matrice mésoporeux KIT-6 pour les réactions de conversion de MCP.

### I.5. Apport mécanistique de l'utilisation de molécule modèle : méthylcyclopentane- généralités.

Le cyclopentane monosubstitué ou méthylcyclopentane (MCP) est une molécule organique de formule moléculaire  $C_6H_{12}$  (famille des  $C_nH_{2n}$ ), de poids moléculaire 84.16 mol/g et de masse volumique 0.749g/cm<sup>3</sup>. La réaction de contact du méthylcyclopentane est une réaction complexe. Cette réaction, se décompose en trois différents chemins réactionnels : (Fig.I.9) :



**Fig.I.9** : Schéma des différents produits obtenus lors de la conversion du MCP sous hydrogène.

- La réaction d'hydrogénation qui consiste à rompre une liaison C-C puis à réhydrogéner le produit formé pour obtenir le 2MP, 3MP et nH. Cette réaction sera nommée : réaction d'ouverture de cycle donnant naissance au 2-méthylpentane (2MP), 3-méthylpentane (3MP), et au n-hexane (n-H). Cette dernière réaction est la réaction principale de notre étude, en l'occurrence l'obtention du n-hexane car, plus la chaîne paraffinique est longue plus le carburant a un meilleur indice de cétane.
- La réaction d'aromatisation ou réaction d'agrandissement (ou élargissement) du cycle. Donnant lieu au cyclohexane et au benzène respectivement.
- Les réactions de craquage issu de processus répétitifs. En produisant les alcanes légers C1, C2, C3, i-C4 (isobutane), C4, i-C5 (iso pentane) et C5.

De nombreuses études se sont intéressées à l'hydrogénolyse de naphènes simples, du type cyclopentane ou alkylcyclopentane. Il a notamment été montré que l'ouverture du méthylcyclopentane conduit à un mélange d'alcane en C6 était réalisable sur de nombreux métaux supportés [41- 45]. La sélectivité d'ouverture de cycle des composés naphénique est l'un des procédés les plus viables pour produire des carburants de transport à haut indice d'octane / cétane provenant du pétrole brut [46]. L'hydrogénation des naphènes conduit à l'obtention de paraffines pouvant contribuer à améliorer l'indice de cétane et qui sont en conformité avec les exigences des normes environnementales [47]. Les procédés catalytiques utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Ir, Rh) sont capables d'ouvrir de manière sélective le cycle naphénique. Nous définirons notre sélectivité de réaction par rapport aux réactions d'ouverture de cycle, ce qui signifie que nous voulons minimiser ou même supprimer les réactions de craquage et d'aromatisation. Par ailleurs, nous le verrons par la suite, nous parlerons aussi de sélectivité dans les réactions de rupture des liaisons carbone-carbone « C-C » du cycle naphénique. En effet nous allons alors dans le MCP 2 types de liaison C-C.

- Des liaisons C<sub>II</sub>-C<sub>II</sub> (carbone secondaire : C<sub>II</sub>).
- Des liaisons C<sub>II</sub>-C<sub>III</sub> (carbone tertiaire : C<sub>III</sub>).

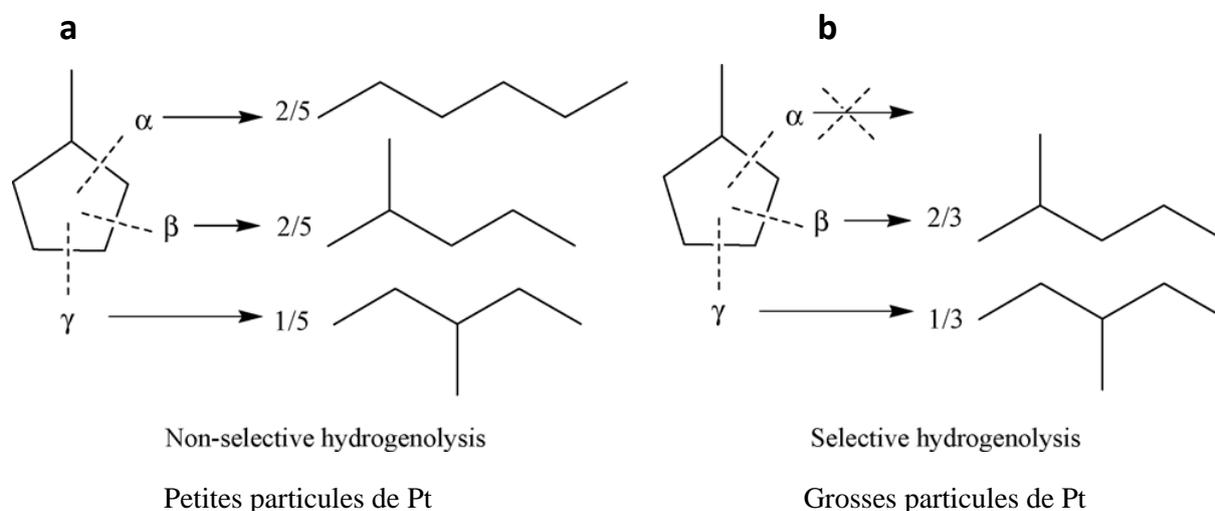
Nous dirons que l'hydrogénolyse est sélective si les liaisons C<sub>II</sub>-C<sub>III</sub> ne sont pas touchées.

Des études précédentes sur l'ouverture de cycle du MCP par de nouveaux catalyseurs mésoporeux à base d'oxydes (W, Fe, Mo) ont montré que l'on peut substituer les métaux nobles par des oxydes qui sont moins coûteux et plus disponibles [48-51].

L'activité et la sélectivité dépendent de la nature du métal et de la structure du catalyseur (taille des particules, morphologie, etc.). Ainsi les alkylcyclopentanes et alkylcyclobutanes ont été utilisés comme molécules sondes afin de caractériser les différents types de catalyseurs.

G. Diaz et al., [52] se sont intéressés également à l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et à l'isomérisation du 2- méthylpentane sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Ru supportés sur SiO<sub>2</sub> préparés à partir de précurseurs de chlorure pour Pt et amines pour Ru. Ils ont conclu que la réactivité et la sélectivité dans les réactions d'hydrogénolyse du MCP sur Pt-Ru / SiO<sub>2</sub> sont expliquées par des différences dans la taille des particules et des effets dus à l'utilisation de bimétalliques. Aux températures de réaction étudiées (<150°C) seulement le ruthénium est actif, la réaction d'hydrogénolyse du MCP a montré que la formation de produits de C1 à C5 produits a été diminuée sur des clusters bimétalliques Pt-Ru. Le comportement d'une surface de Pt-Ru n'est jamais comparable avec celui d'une surface de ruthénium pure. Gault et al., [53] ont étudié l'hydrogénolyse de méthylcyclopentane sur des catalyseurs à base de Pt. La distribution des produits dépend des propriétés structurales du métal. Sur des catalyseurs à

base de Pt supporté possédant des particules de petites tailles (~nm), l'ouverture du MCP est non sélective (**Fig.I.10**), alors qu'un mécanisme sélectif est mis en évidence avec des grosses particules, qui conduit exclusivement au 2MP et au 3MP.



**Fig.I.10 :** les mécanismes d'ouverture de cycle du MCP. a) mécanisme non sélectif, b) mécanisme sélectif.

Cette capacité à ouvrir les cycles sélectivement semble propre au Pt, car le Pd est peu actif en décyclisation et le Ni réalise une hydrogénolyse profonde (avec beaucoup de craquage).

Van Senten et al., [54] se sont intéressés à l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane sur des catalyseurs à base d'iridium. Leur conclusion est que la structure de la phase métallique n'a pas d'influence sur l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane. La décyclisation est toujours réalisée de manière sélective, quelle que soit la taille des particules. McVicker et al. [41] ont étudié l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane et du n-pentylcyclopentane sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La distribution des produits d'ouverture montre un mécanisme non sélectif pour les deux molécules sur les catalyseurs au Pt. Pour les catalyseurs à base d'iridium, la distribution des produits indique un mécanisme sélectif se traduisant par une quantité négligeable de n-hexane dans le cas du méthylcyclopentane. R. KRAMER et al. [55] ont étudié le mécanisme de la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane à 520 K sur des catalyseurs à base de platine. Le platine a été déposé sur des couches minces d'alumine amorphe selon la méthode d'évaporation sous vide. Selon ces catalyseurs ; les produits de réaction sont principalement 2-méthylpentane et le 3-méthylpentane et seulement 9-14% de n-hexane sont formés. Une diminution de l'activité catalytique, ainsi que d'un changement dans la distribution de produit, a été observée. La teneur en n-hexane a été améliorée de manière significative (jusqu'à 22%) et le rapport des trois produits est comparable à celle

habituellement obtenue avec des catalyseurs à base de Pt avec une dispersion plus élevée. Ce résultat montre un modèle de réaction qui consiste deux réactions en parallèle: (1) se produisant sur la surface de la platine avec la formation des produits principalement le 2 méthylpentane et le 3 méthylpentane et, (2) se produisant à la limite de la phase platine / support avec la production supplémentaire de n-hexane.

L'étude de la conversion du méthylcyclopentane par les catalyseurs PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les catalyseurs contenant 1% et 0,064% de Pt et Sn respectivement a été réalisés par B. COQ et all. [56]. L'addition d'étain au platine a plusieurs effets qui peuvent être résumées: Un effet stabilisant sur l'activité catalytique et une diminution de l'hydrogénolyse. Les Coke ou les dépôts de soufre donnent un effet similaire à l'addition d'étain pour hydrogénolyse. C'est donc supposé que le rôle principal de l'étain ici est de diluer la surface de platine. Une amélioration d'aromatisation, qui passe par un maximum, puis tombe à zéro en fonction de la teneur en étain.

La réactivité des catalyseurs à base de Pt supporté sur la silice et l'oxyde de titane ont été étudiée dans la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane [57]. Les catalyseurs Pt/silice sont peu affectés par une augmentation de la température de réduction alors que les catalyseurs Pt/titane sont réduits à basse température, ils ont des propriétés chimisorption normales. En particulier, les catalyseurs Pt/titane sont plus sélectifs pour la formation de n-hexane. On conclut que la sélectivité accrue pour la formation de n-hexane est compatible avec une réaction à l'interface métal-oxyde de titane. P. Samoila et al. [58] ils ont travaillé sur des catalyseur bimétallique Pt-X supporté sur alumine tel que X = cuivre, ou germanium, ou ruthénium, ou rhodium, et que ces catalyseurs se comportent comme Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui est connu pour être le plus sélectif dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP. Le catalyseur Pt-Rh a montré des propriétés intéressant, tandis que le platine n'était pas très actif pour cette réaction à la température étudiée. L'addition de rhodium entraine une augmentation de l'activité catalytique et une sélectivité d'ouverture de cycle du MCP similaire à celle obtenue avec l'iridium et dans les mêmes conditions expérimentales. Une augmentation de l'activité est observé avec le système Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais également une augmentation de produit de craquage de C1-C5. P. Samoila et al. [56] ont synthétisé des catalyseurs bimétalliques Pt-Rh supportés sur l'alumine par la méthode co-imprégnation. Les performances catalytiques de système Pt-Rh ont été évaluées dans la réaction de conversion de MCP sous pression, Ils ont montré que les catalyseurs Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourraient être des systèmes catalytiques intéressants pour l'ouverture de cycle du méthylcyclopentane. Les catalyseurs bimétalliques présentent une activité beaucoup plus élevée que celle de catalyseurs monométalliques Pt, Rh

quelles soient les méthodes de préparation et le support utilisé ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Ces catalyseurs présentent les tailles des particules assez grande  $>1.7$  nm, et une sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle de 50% plus grande que celle les monométalliques  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . M.Vaarkamp et all. [60] ont été étudiés la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane sur les catalyseurs  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en fonction de la pression partielle d'hydrogène et la température de la réduction. La sélectivité catalytique d'ouverture de cycle n'a pas changé dans la gamme de  $\text{H}_2$  comprise entre (8-200). Le TOF est passé par un maximum avec l'augmentation de rapport de  $\text{H}_2/\text{MCP}$ . Le maximum de TOF des catalyseurs  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  après la réduction à  $450^\circ\text{C}$  est environ trois fois supérieure à l'activité maximale des catalyseurs  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$ . Pour les catalyseurs étudiés, la sélectivité d'ouverture de cycle de MCP pour les différents rapports de  $\text{H}_2/\text{MCP}$  est invariante. Une séquence réactionnelle, dans laquelle la coupure de la liaison C-C est l'étape cinétiquement déterminante, le MCP est adsorbé multiplient. La position maximale n'est pas affectée par la taille des particules, la morphologie de la particule de Pt, ou la structure de l'interface métal-support. Les résultats peuvent être rationalisés à partir des différences de chaleur d'adsorption de l'hydrogène et de MCP. S. Alayoglu et all. [61] ont été synthétisés des nanoparticules monodispersées de Pt avec des tailles bien contrôlées dans la gamme comprise entre 1,5 et 10,8 nm, sous des formes de l'octaèdre, le cube, l'octaèdre tronqué et sphères (~26 nm). En utilisant la stratégie de réduction avec de la polyvinylpyrrolidone (PVP), Ils ont trouvé une forte corrélation entre la forme des particules de Pt, l'activité catalytique et la distribution de produits pour la réaction d'hydrogénation de cycle du MCP. A des températures inférieures à  $240^\circ\text{C}$ , avec la taille de particule 6,3 nm de Pt(110) octaèdre est donné le produit de hexane et à la taille de particule de Pt octaèdres tronquée et sphères 6,2 nm et 5.2 nm respectivement produites 2-méthylpentane. En revanche, la taille de particule de Pt cubique (100) 6,8 nm conduit à la formation des produits de craquage (C1-C5) dans des conditions similaires. Ils ont également détecté une faible dépendance entre la taille des particules et l'activité et la sélectivité catalytique de la réaction. La taille des particules de Pt 1,5 nm produites 2-méthylpentane dans la gamme de la température étudiée et la plus grande particule de Pt principalement produite le benzène à des températures supérieures à  $240^\circ\text{C}$ . Ils ont conclu que : (1) l'ouverture de cycle est la réaction majeure avec la formation principale d' isomère 2-méthylpentane parmi les produit C6 pour la taille de Pt de 1,5 nm, (2) la réaction d'élargissement de cycle et la déshydrogénation de benzène était le principale réaction à des températures supérieures à  $240^\circ\text{C}$  pendant la présence des grands taille des particule de Pt (3,0 nm).

A. Djeddi et al. [62] ont travaillé sur les performances des catalyseurs Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par le procédé d'imprégnation pour la réaction d'ouverture de cycle de MCP sous hydrogène à pression atmosphérique et à des températures comprise entre 180°C et 400°C. La sélectivité vers l'ouverture du cycle varie avec la température et la nature du métal utilisé. Le catalyseur Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est le plus actif parmi les catalyseurs testés, ce catalyseur favorise la réaction d'ouverture de cycle du MCP de 100% à 180°C par un mécanisme sélectif. Ces résultats montrent que le catalyseur Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une aptitude pour la rupture de la liaison C-C secondaire-secondaire. Pour les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ils sont devenus actifs à 220°C avec une sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle de 100% avec un mécanisme non sélectif. Ces résultats montrent que le catalyseur présente des sites responsables de la rupture C-C dans la position secondaire-tertiaire. Amel Djeddi et al. [63] ont examiné cette réaction sur des catalyseurs Pt/MoO<sub>2</sub>, Ir/MoO<sub>2</sub> et Pt-Ir/MoO<sub>2</sub> préparés par imprégnation ou Co- imprégnation. Le catalyseur Pt/MoO<sub>2</sub> est le plus actif parmi les catalyseurs testés, par contre le catalyseur Ir/MoO<sub>2</sub> présente une importante sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle en fonction de la température. À basse température l'ouverture de cycle a été faite par la rupture de la liaison CII-CII et à haute température, la rupture de la liaison CII-CIII a lieu. Les études précédentes sur l'ouverture de cycle du MCP avec des nouveaux catalyseurs mésoporeux à base d'oxydes (W,Fe,Mo) montrent le pouvoir de substituer les métaux nobles par des oxydes qui sont moins coûteux et disponibles. A. Djeddi et al., [64] ont exploité la même réaction et même catalyseur à base de Pt, Ir et Pt-Ir supportés sur le WO<sub>2</sub>. Les catalyseurs ont été préparés selon les méthodes co-imprégnation et l'imprégnation. La conversion de méthylcyclopentane sur les catalyseurs Pt/WO<sub>2</sub>, Ir/WO<sub>2</sub>, Pt-Ir/WO<sub>2</sub> en comparaison avec le support WO<sub>2</sub> dans la gamme de température de 180 à 500°C. Les résultats de cette étude sont les suivants: le catalyseur Ir/WO<sub>2</sub> présente une activité catalytique à environ 340°C, tous les catalyseurs convertissent le MCP à partir de 400°C. Pour chaque catalyseur, l'activité augmente avec l'augmentation de la température de réaction. L'Ouverture de cycle a été la réaction principale uniquement sur le catalyseur Ir/WO<sub>2</sub> à 340°C, tandis qu'à d'autres températures et avec d'autres catalyseurs, la réaction de craquage était la réaction principale. A 400°C, les catalyseurs à base de Pt et Pt-Ir ont montré une sélectivité d'ordre 100% vers la réaction d'élargissement de cycle. L'ouverture du cycle de MCP entraîne à la formation des trois isomères, de 2-méthylpentane (2 MP), 3-méthylpentane (3 MP), et le n-hexane (nH). Le bimétallique Pt-Ir montre le comportement comme le Pt dans la réaction d'ouverture de cycle. Les catalyseurs Pt et Pt-Ir présentent des

sites d'une aptitude pour la rupture C-C dans la position secondaire-. Tertiaire Par un mécanisme non-sélective, alors que catalyseur Ir favorise la réaction d'ouverture de cycle par un mécanisme sélectif, ouvre le cycle MCP dans les positions Carbone secondaire – carbone secondaires. Une étude sur la sélectivité d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane (MCP) a été effectuée sur des catalyseurs à base de Pt et Ir (0,5Wt%) supportés sur le TiO<sub>2</sub> dans une gamme de température de 180 à 400 ° C sous hydrogène à pression atmosphérique [65]. Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation ou co-imprégnation et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. L'activité catalytique de la conversion de cycle du MCP a été fortement influencée par la nature intrinsèque du métal et de la température. Le catalyseur Ir/TiO<sub>2</sub> était le catalyseur le plus actif. Dans ces conditions, tous les catalyseurs présentent une sélectivité en ouverture de cycle de MCP, avec l'absence des réactions secondaires de craquage et d'élargissement de cycle. L'augmentation de la température de la réaction provoque une modification de la sélectivité en ouverture de cycle de MCP et favorise la sélectivité vers des réactions de craquage. Les produits de craquage ont été formés en grandes quantités à haute températures, avec la formation majeure et principale de produit de C1 parmi les produits de craquage. Le catalyseur Ir/TiO<sub>2</sub> favorise la réaction d'ouverture de cycle du MCP par un mécanisme sélective à basse température et le mécanisme non sélective à 220°C. Les catalyseurs Pt/TiO<sub>2</sub> fonctionne par le mécanisme non sélectif. La synergie entre les particules bimétalliques Pt-Ir a été évaluée par la conversion totale de MCP, alors que le résultat indiqué que la réaction d'ouverture de cycle s'effectue sur les sites d'Ir. G. DEL ANGEL et al.,[66] ont étudiées Les propriétés catalytiques du catalyseurs à base de rhodium pour la réaction de l'hydrogénolyse d'hydrocarbures C6. Le Rhodium préférentiellement coupe les liaisons carbone-carbone dans la position bisecondaire et primaire-secondaire. Les liaisons C-C primaire-tertiaire réagissent beaucoup plus lentement. Le cycle de MCP est converti en 2-méthylpentane, 3-méthylpentane, et n-hexane à des températures inférieures à 503 K. la sélectivité de produit n-hexane est faible (10%) mais augmente lorsque le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est bien-dispersées et diminue quand la dispersion diminue. les catalyseurs Rh/SiO<sub>2</sub> ont une faible sélectivité pour la formation de n-hexane quelle que soit la dispersion. L'activité catalytique pour la conversion de cycle du MCP change en fonction de la dispersion du rhodium et du support: de petites particules de rhodium sont plus actifs que les particules large lorsque le support est de la silice, mais l'inverse est vrai sur de l'alumine. Les variations des propriétés catalytiques pour l'hydrogénolyse peuvent être interprétées comme en raison de la modification de la structure des petites particules de rhodium observées sur de la silice. Dans le cas de catalyseur

Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, L'augmentation de l'activité catalytique avec la taille traduit à l'augmentation du nombre d'atomes dans des plans cristallins (100). Y.Zhuang et al. [67] ont fait une étude cinétique de la réaction d'ouverture de cycle du MCP sur le catalyseur Pt supporté sur SiO<sub>2</sub>. Les valeurs des rapports de 2MP/nH et 2MP/3MP augmentent avec l'augmentation de la pression d'hydrogène. Ces résultats ont été interprétés par la présence de mécanismes d'adsorption différents pour la réaction de la formation des produits d'ouverture de cycle (2MP, 3MP et nH) et un autre mécanisme d'adsorption dissociative pour les réactions secondaires de la conversion de MCP.

Les catalyseurs à base de Pd supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec différents teneurs en palladium et le sel de précurseurs, ont été effectués à la conversion de cycle du MCP [68]. Le précurseur de sel a été affecté l'activité et la sélectivité dans la réaction de méthylcyclopentane, mais la sélectivité était assez constante pour différents teneurs en palladium dans les catalyseurs préparés avec le précurseur PdCl<sub>2</sub>. Le catalyseur avec 1 wt% de Pd, préparé avec le précurseur de sel (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a montré moins d'activité. L'activité et la sélectivité des catalyseurs préparés avec du chlorure étaient distincte de celle préparée avec nitrate.

L.B. Galperin et al. [69] ont étudiés l'effet acide-base du support sur l'activité et la sélectivité catalytique Pour des catalyseurs à base de Pt dans la réaction de MCP. Ils ont démontré que la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle est faible en présence de site acide avec une formation plus importante de composés aromatiques. Pour les catalyseurs basique, la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle est plus élevé; jusqu'à 98%. L'hydrogénolyse du MCP a été effectuée par le groupe de recherche Teschner et al. [74]. La réaction a été réalisée sur les catalyseurs Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec différentes teneur de métal (0.3%, 3% et 10%), réduits à des températures (573K et 973K). La distribution des produits d'ouverture du cycle a une forte dépendance avec la température de réduction et la pression d'hydrogène. Le catalyseur Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente un mécanisme sélectif. Fehete et al. [49], ont synthétisé par la voie IS<sup>+</sup> des catalyseurs à base de W supporté sur une charpente mésoporeuse très ordonnée MCM-48, avec un rapport de Si/W = 10-20-40. Les techniques d'analyse montrent que le W est en coordination tétraédrique dans la matrice MCM48 avec le rapport Si/W = 40, et l'existence de deux états d'oxydation W+4 et W+5. La morphologie des échantillons varie en fonction de la teneur de W. Les catalyseurs W/MCM48 ont été testés dans la réaction de conversion du MCP à 450°C, en fonction de la teneur de chargement en W et à pression atmosphérique en H<sub>2</sub>. Les résultats montrent que l'activité catalytique de ces catalyseurs est régie par l'acidité et par la régularité interne des pores. Les sites actifs de W intégrés par

substitution isomorphe ne sont pas actifs pour l'ouverture de cycle du MCP. Ces sites ne sont actifs, que par l'extension de la réaction de craquage.

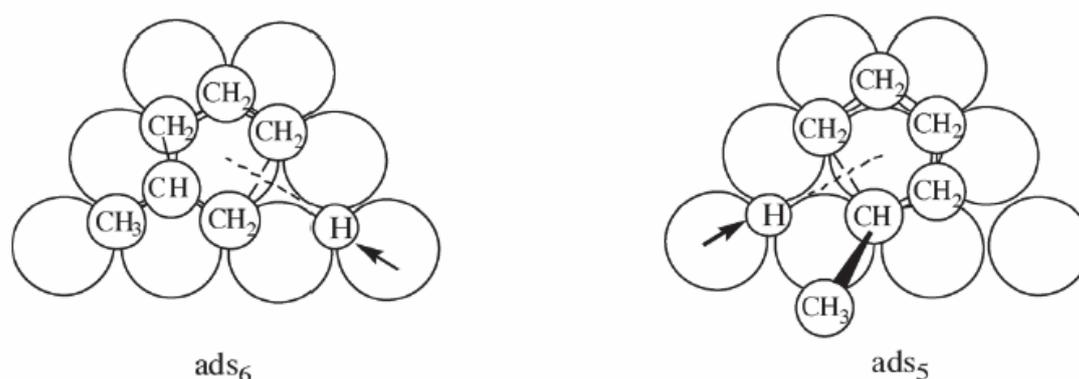
La réaction d'ouverture de cycle de méthylcyclohexane (MCH) et le méthylcyclopentane (MCP) sur le catalyseur à base de Ir de 0,9Wt % supporté sur différentes supports de zéolithes USY et HZSM-5 [70]. Les catalyseurs ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation et la réaction a été effectuée à des températures comprise entre 250-300°C, sous pression de H<sub>2</sub> à 30 bars. Le Catalyseur Ir/USY 0,9Wt% converti de 67,4% des produits d'ouverture de cycle de manière sélective, et il a donné 97% de conversion de MCP. Il pourrait clairement que le mécanisme d'ouverture de cycle de MCP sur des catalyseurs Ir dépend fortement de l'acidité de support et légèrement sur la dispersion des métaux. Il pourrait clairement que le mécanisme d'ouverture de cycle du MCP sur les catalyseurs à base de Ir dépend fortement de l'acidité de support et légèrement sur la dispersion des métaux. L'acidité de support influe sur la conversion et la sélectivité en ouverture de cycle du MCP clairement observé. La forte acidité de catalyseur de zéolite Ir/USY 0,9wt% a été trouvé particulièrement adapté pour la conversion et la sélectivité en ouverture de cycle supérieur pour la réaction de MCP. La conversion et la sélectivité pour la réaction d'ouverture de cycle était plus élevé dans le cas de catalyseur Ir/USY 0,9wt% que celui de Ir/HZSM-50,9 wt%. La variation de conversion et de sélectivité des produits pris en charge sur les catalyseurs d'Ir déposé sur les zéolites USY et HZSM-5 lors de la réaction d'ouverture de cycle du MCP peut être expliqué en termes de changement d'acidité de support. La réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane (MCP) catalysée par le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> 60 wt% a été étudié par Dipali P. Upare et al. [71]. cycle dans le but d'amélioration de l'indice de cétane (CN) dans le carburant. Le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> a été préparé par la méthode de co-précipitation et de leurs caractéristiques de texture et structurels ont été évalués par les technique suivants H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD, H<sub>2</sub>-chemisorption, DRX, SEM et TEM. Les produits d'ouverture de cycle tel que le 2-MP, 3-MP et n-H étaient produite à partir de l'ouverture du cycle du MCP par le catalyseur de nickel/SiO<sub>2</sub> (60wt.%), ainsi que certains produits secondaires, tel que la réaction d'élargissement de cycle avec la formation de cyclohexane, C1-C5 comme produit de la réaction de craquage. La réaction de craquage est devenue supérieur que la réaction d'ouverture de cycle avec l'augmentation de température de 250°C à 300°C. La conversion et la sélectivité d'ouverture de cycle diminuent avec l'augmentation de la pression d'H<sub>2</sub> de réaction, l'augmentation de pression H<sub>2</sub> influencé négativement sur la sélectivité en ouverture de cycle. Sur les catalyseurs Ni/SiO<sub>2</sub>, le chemin de réaction est préférée le mode dicarbène qui coupe les liaisons C-C en positions

(secondaire-secondaire). Cette voie conduit à la formation de 2-MP 3-MP et avec un peu de nH. Le catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> présente une excellente conversion et sélectivité pour les produits d'ouverture de cycle du MCP de 81,6% à une température 250°C, pression de H<sub>2</sub> de 10 Bar et le rapport molaire de H<sub>2</sub>/MCP est 40. Dépôt de coke sur la surface du catalyseur, le frittage des particules de Ni et la désactivation du catalyseur n'a pas été observée au cours de la réaction. La plus grande activité catalytique et la stabilité de catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> est attribuée à la bonne dispersion ainsi qu'une bonne interaction des nanoparticules métalliques de Ni avec le support SiO<sub>2</sub>. Athmane et al [50] ont étudié les catalyseurs Mo, Fe et Mo-Fe supportées sur la matrice KIT-6, synthétisés par la voie mécanique et caractérisés par différentes techniques d'analyses. Ces nouveaux catalyseurs hétérogènes ont été testés dans la conversion de MCP en fonction de la température. A basse température, le meilleur catalyseur pour la réaction était 1.5Mo-1.5Fe/KIT-6, ce qui est attribué à une forte densité des sites actifs avec une dispersion élevée. La meilleure sélectivité de l'ouverture de cycle a été obtenue sur les catalyseurs 1.5Mo-0.3Fe/KIT-6 et 0.3Fe/KIT-6. La coordination tétraédrique des ions isolés de fer et l'existence de nanoparticules de FeO<sub>x</sub> dispersés, semblent responsables de la rupture endocyclique des liaisons C-C avec une formation principale de nH parmi les produit d'ouverture de cycle. Ce produit d'ouverture a été progressivement transformé en produit de craquage C1-C5 avec l'augmentation de la température de la réaction. Saliha Haddoum et al [51] ont été préparé par le procédé hydrothermale des catalyseurs Fe/FUD-1 ayant des rapports Si/Fe = 85-65-45. Ces catalyseurs ont montré l'incorporation de fer dans l'état d'oxydation +3 dans des sites tétraédriques. Pour une faible teneur en fer, la liaison Fe-O-Si a été formée dans la charpente FUD-1 et les liaisons Fe-O-Si et Fe-O-Fe coexistent à haute teneur en fer. Les sites actifs de Fe<sup>+3</sup> en coordination tétraédrique seraient responsables des ruptures endocycliques de la liaison CII-CIII ce qui conduit à la formation de nH parmi les produits d'ouverture de cycle, tandis que les petits clusters seraient responsables de la multi-rupture successive des liaisons C-C. La conversion de MCP est relativement faible en comparaison avec les catalyseurs à base de métaux noble.

### **I.5.1. Mécanismes proposés :**

Afin d'expliquer les différentes réactions d'ouverture de cycle sur les métaux, deux principaux mécanismes ont été proposés dans la littérature : le mécanisme « multiplet » et le mécanisme « dicarbène » [72]. La principale différence entre ces deux mécanismes réside dans la formation de l'intermédiaire réactionnel à la surface du métal. Dans le mécanisme multiplet, les hydrocarbures cycliques sont physiquement adsorbés à la surface du métal et

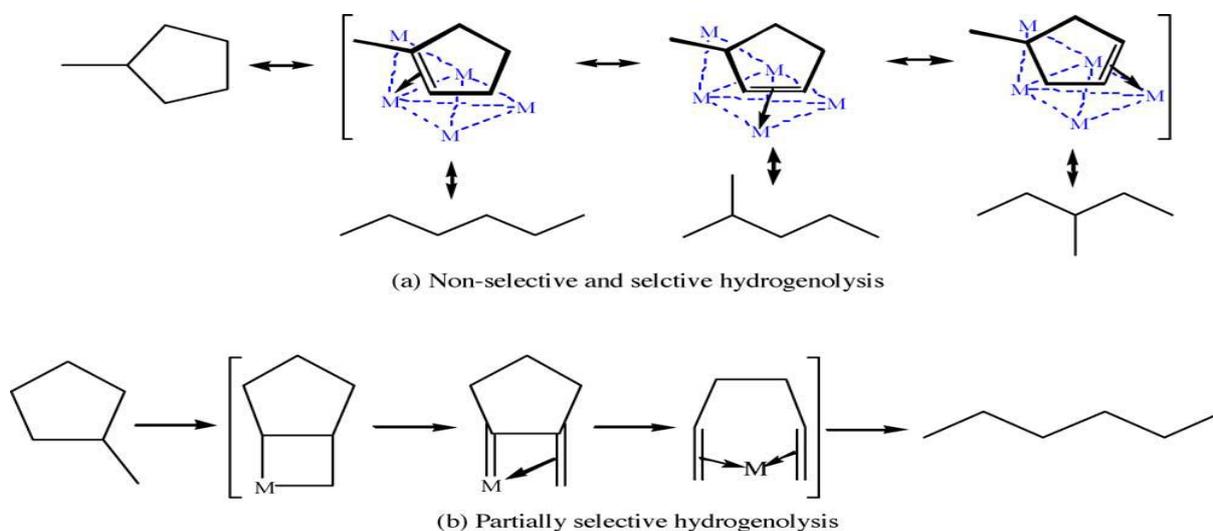
deux processus distincts peuvent alors avoir lieu. Le mécanisme « doublet », dans lequel la molécule est adsorbée perpendiculairement sur deux atomes métalliques et le mécanisme « sextet-doublet » pour lequel la molécule est adsorbée parallèlement à la surface du métal. Le mécanisme « doublet » a probablement lieu sur les petites particules de métal et peut expliquer l'hydrogénolyse sélective des liaisons entre deux atomes de carbone secondaires. Ce type de liaison réagit ensuite avec l'hydrogène chimisorbé par un processus « push-pull » qui conduit à la formation du produit d'ouverture. A cause de l'encombrement stérique, l'adsorption de liaisons C-C tertiaire-secondaire ou tertiaire-tertiaire est défavorisée. D'autre part, dans le mécanisme « sextet-doublet », la molécule est adsorbée parallèlement à la surface du métal avec les atomes de carbone se trouvant dans les interstices du plan métallique. Pour les cyclopentanes cette adsorption induit un étirement d'une des liaisons C-C (**Fig.I.11**). Cette liaison est ensuite attaquée par l'hydrogène adsorbé, ce qui conduit à la formation du produit d'ouverture. Les liaisons C-C tertiaire-secondaire dans les alkylcyclopentanes peuvent être rompues via ce mode d'adsorption. Dans les cyclohexanes, les six atomes de carbone peuvent se situer dans les interstices du plan métallique et aucun étirement de liaison n'a lieu. Ce mécanisme peut ainsi expliquer que la réaction d'hydrogénolyse soit peu observée pour ce type de composés cycliques.



**Fig.I.11:** Hydrogénolyse du méthylcyclopentane par le mécanisme « sextet-doublet » [73].

Dans le mécanisme dicarbène, les hydrocarbures cycliques sont chimisorbés à la surface du métal après la rupture de plusieurs liaisons C-H (déshydrogénation), impliquant la formation de liaisons  $\sigma$ C-M ou d'oléfines  $\pi$ -adsorbées. Comme dans le mécanisme « sextet-doublet », le méthylcyclopentane peut être adsorbé de façon parallèle à la surface du métal mais cette

adsorption ne met en jeu qu'un seul atome métallique (**Fig.I.12**). Ce mécanisme permet d'expliquer l'hydrogénolyse non sélective.



**Fig.I.12:** Ouverture non sélective du méthylcyclopentane via le mécanisme dicarbène [47].

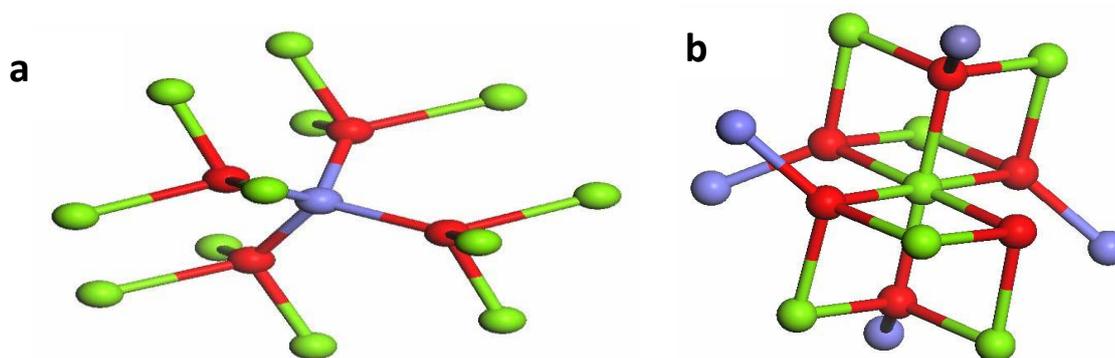
L'ouverture sélective du méthylcyclopentane fait quant à elle intervenir des complexes 1,2-dicarbènes liés à plusieurs atomes métalliques perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, l'encombrement stérique explique l'inhibition de la rupture de liaisons C-C tertiaire-secondaire. Cependant, dans certains cas, un groupement alkyl exocyclique peut participer à la formation d'un intermédiaire metalocyclobutane conduisant ainsi à la rupture sélective d'une liaison C-C tertiaire-tertiaire ou tertiaire secondaire (Figure I-11).

## I.6. Les oxydes métalliques utilisés

### I.6.1. Le Fer :

L'élément de fer est important à la vie de nombreuses espèces [75], le fer est le 26<sup>ème</sup> élément selon la classification périodique avec une masse atomique de 55,8 g.mol<sup>-1</sup> et appartient à la famille des métaux de transition. Il est le quatrième élément en abondance sur terre, avec une part de 6% de la croûte terrestre, il représente de ce fait 1 milliard de tonnes, à quoi il faut ajouter 2 à 3 milliards de tonnes dans les océans et 200 à 300 millions de tonnes dans les végétaux. Il est présent à l'état naturel sous plusieurs états d'oxydation principalement les états d'oxydation II (fer ferreux) et III (fer ferrique). Le fer est l'élément le plus impliqué dans les systèmes vivants et il est essentiel pour de multiples formes de vie (animaux, plantes, bactéries). Le Fe(III) inorganique se trouve sous forme de sel de nitrate, de perchlorate, chlorure ou sulfate. En solution aqueuse, les atomes de Fe(III) sont hydratés par 6 molécules d'eau formant un octaèdre régulier. Cet octaèdre constitue la sphère interne de coordination ou d'hydratation [76].

Le fer en phase solide se trouve majoritairement dans la nature sous forme de Fe(III). Il est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes ou des oxydes de fer amorphes qui jouent un rôle important dans le cycle naturel du fer. Les oxydes de fer sont présents dans tous les domaines de l'environnement quotidien et scientifique par leurs propriétés électriques, magnétiques et optiques, leur usage dans les peintures, le traitement des fumées ou l'agriculture. Ils sont essentiels à notre vie par leurs propriétés catalytiques omniprésentes dans le milieu industriel. Parmi ces oxydes, on peut donc citer :  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hématite),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Maghémite),  $\alpha$ -FeOOH (Goethite),  $\beta$ -FeOOH (Alsaganétie),  $\gamma$ -FeOOH (Lépidocrocite). Les 2 formes cristallines principales : la Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [77]. La maghémite, de formule chimique  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adopte la structure spinelle. La structure spinelle est construite à l'aide d'octaèdres FeO<sub>6</sub> et de tétraèdres FeO<sub>4</sub> (**Fig.I.13**). Chaque octaèdre est relié à six autres octaèdres par six côtés et à six différents tétraèdres par six sommets. Quant à l'environnement tétraédrique du fer, chaque tétraèdre est relié à douze octaèdres par ses quatre sommets.



**Fig.I.13 :** Environnement du fer dans un site tétraédrique (b) et du fer dans un site octaédrique(a) de la structure spinelle. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge.

L'oxyde de fer joue un rôle important dans tous les domaines de la catalyse, en particulier dans les applications environnementales et l'énergie [78,79]. Les oxydes de fer ont été montrés pour être très actifs pour les réactions d'oxydation [80-81], décomposition de l'eau [82,83], la réaction de déplacement eau-gaz [84], la réaction de Fischer-Tropsch [85,86], la conversion d'hydrocarbure aromatique [87], l'oxydation sélective du benzène en phénol utilisant  $N_2O$  comme oxydant [88,89]. En particulier, les catalyseurs mésoporeux à base de fer ont été largement étudiés en raison de leur potentiel de catalyser diverses réactions efficaces et sélectives [90-91]. Cependant, le développement de systèmes de réaction actifs et sélectifs est un défi important dans tous les domaines de la chimie et des technologies modernes [92-93].

L'activité et la sélectivité des catalyseurs poreux à base de fer sont influencées par la teneur en fer, l'emplacement des espèces de fer (cadre ou extra-cadre), la nature de l'espèce de fer, et la stoechiométrie et l'état d'oxydation des atomes de fer dans l'oxyde de fer [90-91, 94-95]. Ces espèces actives comprennent différents types de sites catalytiques, qui influent sur l'activité catalytique et la sélectivité. Après une analyse approfondie des études précédentes, nous avons constaté que les sites de fer isolés dans des cadres solides poreux sont nécessaires pour une activité et une sélectivité élevées. Il est très difficile de préparer régulièrement répartis, les sites isolés dans les catalyseurs mésoporeux.

**I.6.2 Le Nickel :**

Le nickel est généralement divalent (valence 2) ; l'ion trivalent ne se rencontre que dans les complexes. Comme tous les éléments du groupe VIII. Il se caractérise par une faible masse atomique, par une température de fusion élevée et une grande densité, la couche électronique 3d est partiellement remplie (6 électrons) cinq sont parallèles et un antiparallèle [96]. Le nickel est connu comme catalyseur très actif dans de nombreuses réactions. Il est de plus en plus étudié pour des applications spéciales de vaporeformage du méthane qui se déroule en présence de matériaux catalyseurs à base de nickel sur divers oxydes, qu'ils soient classiques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ou moins conventionnels ( $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) [97, 98, 99, 100, 101, 102].

Le nickel reste le catalyseur par excellence des réactions de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle de métaux nobles. Sa disponibilité et de son prix relativement plus bas [30]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke [103].

Plusieurs auteurs ont étudiés l'effet de l'ajout d'un métal actif sur les catalyseurs industriels  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le but améliorer la réactivité catalytique de catalyseur sur la réaction de méthanation [104,105]. A. Hou et al. [106] ont étudiés les performances catalytiques sur solide  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la réaction de reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$  à  $800^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique. Le catalyseur présente une grande activité, stabilité et excellente résistance au cokage.

Le dopage par l'oxyde de cérium du catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la réaction de déméthanation améliore son activité et sa dispersion lorsque le teneur en métal est faible [107]. Il en est de même lors de l'ajout de Cu comme promoteur dans le reformage du méthane [150]. L'étude de l'influence de K sur le comportement catalytique du catalyseur de  $\text{Ni}/\text{MgO}$  [108], [109] montre qu'elle provoque un changement des propriétés électroniques de la phase active. En revanche, Li et Na favorisent la réduction de NiO mais affectent négativement la dispersion du catalyseur  $\text{Ni}/\text{MgO}$  [110], dans la réaction de steam-reforming de bio-éthanol. La présence du potassium facilite la réduction de nickel pendant le traitement d'activation qui précède la réaction de reformage [111]. Dans la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone en utilisant comme catalyseurs:  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  et  $\text{Ni}/\text{Y}$  dopés, l'interaction interfaciale métal-support conduit à l'augmentation de l'activité et de la résistance au dépôt de coke [112]. Hee et al. [113] constatent que l'addition de 1% poids de Cu au catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente la stabilité et l'activité du catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

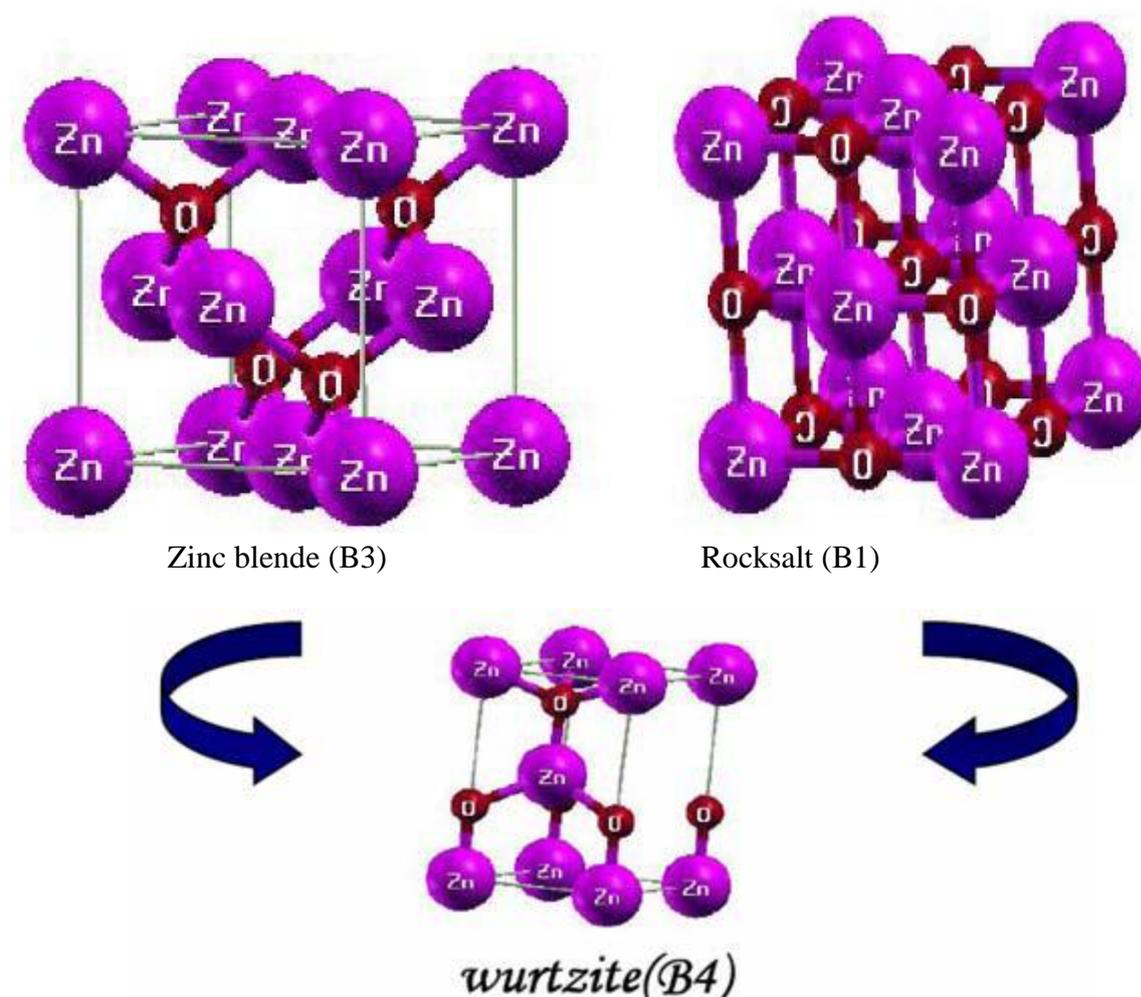
Soo-Jin Park et al [114] ont étudiés la possibilité d'améliorer la capacité stockage de l'hydrogénation de catalyseur mésoporeuse Ni/MCM-41, qui était préparé selon la synthèse hydrothermale directe en fonction de la teneur en Ni (2, 5, et 10 wt% dans la charpente MCM-41). Le catalyseur Ni/MCM-41 a montré une légère diminution de diamètre des pores et la surface spécifique. Il a également été démontré que la capacité de stockage de l'hydrogène dépend fortement sur les propriétés texturales du Ni/MCM-41. Par conséquent, ils ont suggérés que MCM 41 matériaux seraient matériaux poreux potentiellement propices à former et stabiliser les oxydes métalliques dans leurs pores, et ils pourraient être de bonne utilisation dans une capacité de stockage d'hydrogène. Jarrod Newnham et al. [115] ont étudiés les catalyseurs monométalliques Ni d'alumine mésoporeuse. Dans cette étude montrent une très grande stabilité et activité sous les conditions étudiées (800°C, 52 000 ml/h g). Parmi les matériaux étudiés, le catalyseur avec l'intermédiaire de chargement de Ni (Ni (10) avait la plus forte activité et une excellente stabilité dans les conditions étudiées (200 h à 800° C). La nature du support peut également jouer un rôle important sur l'activité du catalyseur sur le reformage du méthane. Dans le cadre de cette étude, Ayabe et all. [116] ont comparé les performances de catalyseurs nickel sur alumine, zircone et silice :



La faible activité obtenue avec le Ni/SiO<sub>2</sub> peut s'expliquer par une dissolution de l'oxyde de nickel dans la matrice de silice. J.M. Marinas et all. [117] ont étudié à la fois l'hydrogénation du 1-hexène en n-hexane et celle du styrène en éthylbenzène [118] sur un catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> (20 %wt. en Ni). Elle a pu mesurer les énergies d'activation de 16 kJ/mol et 18 kJ/mol respectivement pour l'hydrogénation du 1-hexène en n-hexane et du styrène en éthylbenzène. La vitesse d'hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène est donc du même ordre de grandeur que celle d'une mono-oléfine. Cette observation a été confirmée par les travaux de Cheng et al.[119] et, plus récemment, par ceux de Zhou et al.[120] qui ont montré que l'énergie apparente d'activation mesurée pour l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène est du même ordre de grandeur que celle d'une mono-oléfine hydrogénée dans les mêmes conditions. Il serait peut-être intéressant de noter que, dans un réacteur continu, à pression atmosphérique, sur un catalyseur au Ni, l'hydrogénation du benzène en cyclohexane à des températures comprises entre 75°C et 150°C permet de calculer une énergie apparente d'activation d'environ 50 kJ/mol[121], en accord avec les travaux précédents[122, 123] et près de trois fois plus élevée que celle mesurée pour l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène.

### I.6.3. L'oxyde de Zinc

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite.



**Fig.I.14.** Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc cristallise dans la structure la plus stable wurtzite (**Fig.I.14**) dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, caractérisé par une disposition tétraédrique des atomes. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2

eV. Il se caractérise par une conductivité élevée et une déviation à la stœchiométrie. Sa densité est de 5,642, avec un point de fusion très élevé (1975 °C).

### **I.7. Méthanation de CO<sub>2</sub>**

L'énergie générée via les stratégies énergétiques liées au « renouvelable » concerne un très important domaine lié au développement global de l'humanité car ceci implique des emplois, des écosystèmes, la protection de l'environnement ainsi que le bien être. Comme mondialement la demande énergétique continue régulièrement à augmenter, principalement au niveau des pays émergents, cette transition énergétique est l'étape clef pour assurer le développement de la civilisation. Le développement économique moderne, composé des industries chimiques, des centrales électriques et du secteur des transports, dépend essentiellement de l'utilisation de l'énergie fossile qui n'est pas une source d'énergie renouvelable [124-125]. Le combustible fossile représente encore plus de 85% de la consommation énergétique mondiale. Depuis la révolution industrielle du 19<sup>ième</sup> siècle, la majorité des émissions de CO<sub>2</sub> entropiques est attribuée à la consommation de carburants fossiles [126-127], ce qui conduit à une pollution environnementale et aussi, très vraisemblablement, à l'augmentation du réchauffement climatique globale. En tenant compte de tout ceci, le défi pour le 21<sup>ième</sup> siècle est de contrôler des procédés technologiques développant des systèmes de réactions très actifs et très sélectifs avec une économie d'atomes en minimisant les réactions parasites conduisant à des sous-produits non désirés.

L'émission excessive de CO<sub>2</sub> provoque un changement climatique global et conduit à une augmentation de la température du globe ; plus précisément, la température de la surface de la terre a augmenté de 0,74°C depuis un siècle. Le niveau de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère terrestre a augmenté très fortement par plus de 10 milliards de tonnes par an. De plus, dépendre presque exclusivement de l'énergie fossile crée des problèmes de sécurité énergétique car une importante fraction de cette énergie est importée, et cette ressource n'est pas renouvelable. De ce fait, la production d'énergie renouvelable combinée à des consommations modérées d'énergie représentent un challenge pour notre civilisation [128-129]. Des sources d'énergies alternatives doivent se développer provenant de la géothermie, du solaire, du vent et cette liste n'est pas exhaustive. L'un des objectifs à envisager est que dans chaque secteur d'activité on n'utilise qu'une faible quantité d'énergie renouvelable non polluante avec une émission de CO<sub>2</sub> voisine de zéro. Cependant, encore à l'heure actuelle, certaines compagnies pétrolières considèrent que la biomasse et le gaz naturel sont des alternatives renouvelables d'énergie.

Quelques stratégies doivent être considérées pour réduire la quantité de CO<sub>2</sub> émise dans l'atmosphère. Par exemple en augmentant les recherches dans les technologies « vertes », en substituant les sources d'énergie fossile par des sources d'énergie renouvelable, en accroissant l'aspect biologique, en développant la capture et en travaillant sur le stockage physique ou chimique du CO<sub>2</sub> et sa conversion en divers produits et carburants.

Au cours de ces récentes dernières années une attention toute particulière a été portée sur la capture et le stockage du carbone (CSC). Plusieurs approches ont été testées pour extraire l'émission de CO<sub>2</sub> des centrales électriques et d'autres industries émettrices de ce gaz. Ces techniques impliquent le « nettoyage » à l'amine, la distillation cryogénique, la séparation membranaire et l'utilisation d'absorbant/désorbant [130]. Le nettoyage à l'amine est corrosif et il est très difficile de régénérer le solvant. La distillation cryogénique impose une demande énergétique importante. La séparation membranaire est limitée par la perméabilité-sélectivité. Au contraire, l'adsorption de CO<sub>2</sub> sur des matériaux nanoporeux est un processus peu énergivore et il offre large une possibilité de séparation. Plusieurs adsorbants nanoporeux ont été testés pour la capture de CO<sub>2</sub> [131]. Parmi ces matériaux nanoporeux, les zéolites et les MOF ont été particulièrement étudiées ces matériaux présentent une grande sélectivité pour la séparation des effluents gazeux issus des cheminées industrielles. Cette grande sélectivité a été expliquée par la présence d'un champ électrique dans les zéolites, qui intrinsèquement varie en force suggérant que l'architecture de la zéolite est un paramètre important. Ces matériaux nanoporeux ont montré qu'ils étaient bons pour la séparation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Dans l'approche CSC, CO<sub>2</sub> est piégé soit avant soit après le processus de combustion. Dans le piège lors de la pré-combustion, l'oxydation partielle du carburant (feedstock fuel) produit du syngas (CO, H<sub>2</sub>), qui réagit avec la vapeur d'eau pour conduire au « shifted syngas ». Lors du piégeage en post-combustion, le CO<sub>2</sub> est séparé des gaz d'échappement composés principalement d'azote et de CO<sub>2</sub> [132]. Le CO<sub>2</sub> capturé est ensuite stocké soit dans les profondeurs des océans ou dans des formations géologiques vides de pétrole ou de gaz. Le problème est que CO<sub>2</sub> doit être, en présence d'eau et pour longtemps, inerte chimiquement vis à vis de ces roches géologiques. Bien que la mise en œuvre du SCS devrait conduire à une diminution des émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. Cette mise en œuvre a un coût et c'est l'inconvénient majeur. Pour ce processus de stockage, le site de séquestration doit être près de la source de CO<sub>2</sub>. Souvent le CO<sub>2</sub> doit être transporté vers un site différent de son émission, ce qui nécessite un investissement supplémentaire pour le développement d'une infrastructure adéquate. Une alternative plausible à cette stratégie SCS est le développement de nouveaux

processus catalytiques ou l'amélioration de ceux existants déjà utilisant du carbone piégé comme réactif pour produire des produits chimiques ou des carburants.

La conversion du CO<sub>2</sub> doit être utilisée comme une alternative à la pétrochimie et à la pétro-raffinerie et aussi comme un pont technologique vers le développement, pour le long terme, d'une source d'énergie renouvelable, et en conséquence le développement d'industries « propres » [133]. Cependant le processus de valorisation du CO<sub>2</sub> par conversion en produits chimiques est connu depuis plusieurs décennies. Plus précisément la synthèse de l'acide salicylique a été découverte en 1869, la synthèse de NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> s'est développée en 1882 et est connue sous le nom de « Procédé Solvay » et la synthèse de l'urée a été réalisée en 1922. En 1970 [134] la conversion catalytique du CO<sub>2</sub> a été pour la première fois développée pour la synthèse du méthanol à partir de syngaz enrichi en CO<sub>2</sub>. La valorisation du CO<sub>2</sub> en d'autres produits chimiques a été discutée dans plusieurs revues [

134-135]. Une approche prometteuse pour la valorisation du CO<sub>2</sub> est la conversion catalytique du CO<sub>2</sub> en carburants, selon la réaction de Fischer-Tropsch, en MeOH, en DME, en CH<sub>4</sub> (synthetic natural gas SNG) et SYNGAS.

La réaction de méthanation du CO<sub>2</sub> implique une réaction d'hydrogénation catalytique des oxydes de carbone ce qui peut conduire à une alternative efficace à l'utilisation du gaz naturel conventionnel; de plus les infrastructures pour le méthane existent déjà. SNG est considéré comme une approche prometteuse pour obtenir un carburant de grande efficacité en combustion qui peut être utilisé pour les moteurs d'automobiles et dans tous transports ce qui réduit la dépendance au pétrole ; en plus ce carburant est considéré comme « environmentally friendly » puisqu'il restitue le CO<sub>2</sub> utilisé comme réactif dans sa synthèse. La catalyse est le cœur technologique de l'industrie énergétique avec un rôle primordiale dans le domaine de la production des énergies et carburants renouvelables [136]. Le développement de catalyseurs sélectifs pour la conversion de CO<sub>2</sub> est intensivement étudié par les chercheurs du monde entier. Une très grande palette d'excellentes études entreprises sur divers métaux catalytiques sont apparues dans la littérature scientifique [137] et, dus à leur possibilité de dissocier CO<sub>2</sub>, les catalyseurs à base de nickel supporté sont les plus étudiés pour la méthanation du CO<sub>2</sub> [138-139]. Leur très forte activité et sélectivité pour la conversion en méthane ont été attribuées à divers facteurs, incluant la nature du support, la nature du métal, la quantité de métal et sa dispersion. Néanmoins ces catalyseurs traditionnels pâtissent de leurs faiblesses comme la sensibilité à l'empoisonnement des sites métalliques, au frittage, au dépôt de coke tout ceci conduisant à la désactivation. A la lumière des contraintes omniprésentes imposées par les législations concernant l'environnement et l'économie, utiliser des catalyseurs

nanostructurés poreux, qui peuvent être très sélectifs vis-à-vis du produit recherché est une alternative très positive à l'utilisation des catalyseurs traditionnels. Les catalyseurs nanoporeux sont d'un grand intérêt à cause de leur structure poreuse très ordonnée, de leur grande surface spécifique et des tailles de pores, structures et propriétés de surface adaptables. La surface, accessible à la phase gazeuse, est le facteur principal qui contrôle l'activité de ces catalyseurs nanoporeux. La surface de ces matériaux poreux est plus importante que celle des matériaux non poreux. Compte tenu du fait que les réactions catalytiques ont lieu à la surface des catalyseurs, une surface plus élevée conduira à une activité et une sélectivité plus élevées. Ces catalyseurs nanoporeux jouent un rôle important dans tous les domaines de la catalyse, principalement pour des applications dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Les aspects structuraux de ces matériaux nanoporeux ont été résumés dans plusieurs excellentes revues [140-143]. Par conséquent une importante évaluation de l'importance de ces catalyseurs nanoporeux au cours du temps doit être entreprise.

### **Objectifs de la thèse**

Suite à cet état de l'art sur la réaction d'ouverture de cycle du MCP et de la méthanation du CO<sub>2</sub>, les objectifs de la thèse se déclinent comme suit :

- la préparation des catalyseurs avec une porosité contrôlée en ayant une grande surface spécifique et stables à haute température ;
- les catalyseurs doivent contenir une phase active sans métaux nobles ;
- comprendre la localisation des sites actifs, responsables de la réactivité catalytique, par le biais de techniques physico chimiques complémentaires ;
- utilisés la conversion du MCP et du CO<sub>2</sub> pour comme réactions tests pour l'énergie et l'environnement.

## Référence bibliographique

- [1] techniques d'ingénieurs, traité génie des procédés, J1250-23.
- [2] J. N. Armor. *Catalysis Today* 163 (2011) 3–9.
- [3] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied Catalysis A: General* 109, 167-179 (1994).
- [4] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- [5] V. Pedroni, P. C. Schulz, M. E. Gschaidner de Ferreira, M. A. Morini. *Colloid Polym Sci* 278 : 964-971 (2000).
- [6] 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. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- [7] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710.
- [8] J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz. *J.Am.Chem.Soc.*, 1992, 114, 10834-10843.
- [9] C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck. *Nature*, 1992, 359, 710-712.
- [10] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [11] J. Horiguchi, Y. Kobayashi, S. Kobayashi, Y. Yamazaki, K. Omata, D. Nagao, M. Konno, M. Yamada, *Appl. Catal.* A392 (2011) 86-92.
- [12] V. Parvulescu, B.L. Su. *Catalysis Today* 69 (2001) 315–322
- [13] K. Schumacher, M. Grun, K.K. Unger. *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 201–206
- [14] J. Zhang, Z.Luz, D. Goldfarb. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997 - ACS Publications
- [15] Q.Huo, D.I.Margolese, G.D.Stucky. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1147-1160.
- [16] D.Zhao, J. Feng, Q.Huo, N. Melosh, G.H.Fredrickson, B.F.; Chmelka, Stucky, G.D. *Science* 1998, 279, 548-552.
- [17] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. Liu. *J. AM. CHEM. SOC.* 2003, 125, 821-829 9 821
- [18] C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chem. Comm.*, 2000, 575.
- [19] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176.
- [20] Q. S. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, 1995, 268, 1324.
- [21] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45, 3216.
- [22] O.C. Gobin, *SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption properties*. Laval University. 2006 152-162.
- [23] C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck. *letters to nature*.
- [24] F.Kleitz, S. H.Choi, R. Ryoo, *Chemical Communication* 2003, 2136.
- [25] A. Prabhu, L. Kumaresan, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Appl. Catal.* 374 (2010) 11-17.
- [26] M. Hussain, D. Fino, N. Russo, *Chem. Eng. J.* 238 (2014) 198-205.
- [27] T. W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 7601-7610.

- [28] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, Chmelka, B. F. Science. 1993, 261, 1299-1303.
- [29] f. hoffmann, m. cornelius, j. morell, m. fröba, Angew. Chem., Int. Edit. v. 45, p. 3216-3251, 2006.
- [30] A. Corma, Chem. Rev 2002.
- [31] G.J. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev. AA;4093-4138, 2003.
- [32] P. Behrens, Chem., Int. Ed., v. 35, n. 5, p. 515-518, 1996.
- [33] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, Nature, 1994, 368, 317.
- [34] Q. S. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, Chem. Mater., 1996, 8, 1147.
- [35] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T.J. Pinnavaia, Y. J. Liu, J. Am. Chem. Soc, 2003, 125, 821.
- [36] J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. V. D. Puil, T. Maschmeyer, Chem. Commun. 2001, 713.
- [37] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, Science, 1995, 267, 865.
- [38] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, Nature, 1994, 368, 321.
- [39] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science, 1998, 279, 548.
- [40] A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, New J. Chem., 2003, 27, 73.
- [41] G.B. McVicker, M. Daage, M.S. Touvelle, C.W. Hudson, D.P. Klein, W.C. Baird, Appl. Catal. A 2005, 294, 1.
- [42] Z. Paàl, P. Télienyi, Nature 1977, 267, 234.
- [43] Z. Paàl, H. Groeneweg, H. Zimmer. Catalysis Today, 5 (1989) 199-212
- [44] J. Dartigues, A. Chambellan, F.G. Gault, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 856.
- [45] J.H. Chow, G.B. Mc Vicker, J. Catal. 1988, 112, 290.
- [46] R.N. Rao, N. You, S. Yoon, D. Pravin, Y. Park. Catal. Lett. (2011) 141:1047-1055.
- [47] f. Garin, P. Girard, G. Maire, G. Lu, L. Guzzi. Applied Catalysis A: General 152(1997)237-247.
- [48] I. Fechete, B. Donnio, O. Ersen, T. Dintzer, A. Djeddia, F. Garin, Applied Surface Science 257 (2011) 2791-2800
- [49] A. Boulaoued, I. Fechete, B. Donnio, M. Bernard, P. Turek. Microporous and Mesoporous Materials 155 (2012) 131-142
- [50] S. Haddoum, I. Fechete, B. Donnio, F. Garin, D. Lutić, C. Eddine Chitour, Catalysis Communications 27 (2012) 141-147.
- [51] G. Diaz, F. Garin, G. Maire, S. Alerasool, D. Richard. Gonzalez Applied Catalysis A: General 124 (1995) 3346.
- [52] Y. Barron, G. Maire, J.M. Muller, F.G. Gault, J. Catal. 1966, 5, 428.
- [53] J.G. Van Senden, E.H. Van Broekhoven, C.T.J. Wressman, V. Ponc, J. Catal. 1984, 87, 468.
- [54] R. Kramer, H. Zuegg. Journal of Catalysis 80, 446-456 (1983).
- [55] B. Coq, F. Figueras. Journal of Catalysis 85, 197-205 (1984).
- [56] J. B. F. Anderson, R. Burch, J. A. Cairns. Journal of Catalysis 107, 351-363 (1987)
- [57] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Mare, Applied Catalysis A: General 369 (2009) 104-112.
- [58] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, Journal of Catalysis 276 (2010) 237-248.
- [59] M. Vaarkamp, P. Dijkstra, J. Va Grondelle, J.T. Miller, F.S. Modica, D.C. Koningsberger, R.A. Van Santen. Journal of Catalysis 151, 330-337 (1995)

- [61] S. Alayoglu, C. Aliaga, C. Sprung, G. A. Somorjai. *Catal Lett* (2011) 141:914–924 DOI 10.1007/s10562-011-0647-6 .
- [62] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin , *Applied Catalysis A: General* 413– 414 (2012) 340–349.
- [63] A. Djeddi, I. Fechete , F. Garin, *Catalysis Communications* 17 (2012) 173–178.
- [64] A. Djeddi , I. Fechete , O. Ersen , F. Garin. *C. R. Chimie* 16 (2013) 433–441.
- [65] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin. *Top Catal* (2012) 55 :700-709
- [66] G. Del Angel, B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras. *Journal of Catalysis* 87, 27-35 (1984)
- [67] Y. Zhuang, A. Frennet. *Applied Catalysis A: General* 177 (1999) 205±217).
- [68] A.B. Gaspar, L.C. Dieguez. *Applied Catalysis A: General* 201 (2000) 241–251
- [69] L.B. Galperin, J.C. Bricker, J.R. Holmgren *Applied Catalysis A: General* 239 (2003) 297–304.
- [70] D. P. Upare, S. Yoon, C. W. Lee. *Catal Lett* (2012) 142:744–752
- [71] D.P. Upare, S. Yoon, J.H. Lee , C.W. Lee *Advanced Porous Materials* Vol. 1, 194–201, 2013
- [72] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, *Appl. Catal. A* 2005, 294, 1.
- [73] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring. *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 1–21.
- [74] Teschner, K. Matusek, Z. Pafil, *Journal of Catalysis* 192, 335-343 (2000).
- [75] S.O. Pehkonen, Y. Erel, M.R. Hoffmann, *Environ.Sci.Technol.*, 1992, 26, 1731.
- [76] These de S. Belattar, Université Mentouri- Constantine. Novembre 2009.
- [77] Thèse Toufil Jean Daou, Université Louis Pasteur ,Strasbourg, septembre 2007.
- [78] C. Anand, S.V. Priya, G. Lawrence, D.S. Dhawale, S. Varghese, M.A. Wahab, K.S. Prasad, A. Vinu, *Catal. Today* 204 (2013) 125-131.
- [79] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, *Catal. Today* 189 (2012) 2-27.
- [80] A. Urda, I. Popescu, I.C. Marcu, G. Carja, N. Apostolescu, I. Sandulescu, *Rev. Chim.* 61 (2010) 267-271.
- [81] C-T. Wang, S.H. Ro, *Appl. Catal. A* 285 (2005) 196-204.
- [82] S.U.M. Khan, J. Akikusa, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7184-7189.
- [83] M.A. Gondal, A. Hameed, Z.H. Yamani, A. Suwaiyan, *Appl. Catal. A* 268 (2004) 159-167.
- [84] A. Andreev, V. Idakiev, D. Mihajlova, D. Shopov, *Appl. Catal.* 22 (1986) 385-387.
- [85] V.R.R. Pendyala, G. Jacobs, J.C. Mohandas, M. Luo, W. Ma, M.K. Gnanamani, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 389 (2010) 131-139.
- [86] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 470 (2014) 250-260.
- [87] I. Fechete, E. Gautron, E. Dumitriu, D. Lutic, P. Caultet, H. Kessler, *Rev. Roum. Chim.* 53 (2008) 49-54.
- [88] E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono, *Chem. Lett.* (1988) 953-956.
- [89] D. Meloni, R. Monaci, E. Rombi, C. Guimon, H. Martinez, I. Fechete, E. Dumitriu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 A (2002) 167-174.
- [90] T. Tsoncheva, J. Rosenholm, M. Linden, F. Kleitz, M. Tiemann, L. Ivanova, M. Dimitrov, D. Paneva, I. Mitov, C. Minchev, *Microp. Mesop. Mater.* 112 (2008) 327-337.
- [91] M.S. Kumar, J.P. Ramirez, M.N. Debbagh, B. Smarsly, U. Bentrup, A. Bruckner, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 244-254
- [92] I.C. Marcu, I. Sandulescu, Y. Schuurman, J.M.M. Millet, *Appl. Catal. A* 334 (2008) 207-216.
- [93] M. Ghelamallah, P. Granger, *Appl. Catal. A* 485 (2014) 172-180.
- [94] Y. Jiang, K. Lin, Y. Zhang, J. Liu, G. Li, J. Sun, X. Xu, *Appl. Catal. A* 445-446 (2012) 172-179.
- [95] S. Yang, W. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal.* 254 (2008) 251-262.
- [96] Thèse Ouafek Nora, université Mentouri- constantine ,2007.

- [97] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied Catalysis A : General* 109, 167-179 (1994).
- [98] Y. Matsumura .*Appl. Catal. Mo2C* 258, 107-114 (2004).
- [99] K. Kusakabe, K.I. Sotowa, T. Eda, Y. Iwamoto, *Fuel process. Technol.* 86, 319-326 (2004).
- [100] A. Diskin, M. Cunningham, R. H. Ormerod., R. M, *Catal. Tod.* 46,147-154 (1998).
- [101] T. Zhu, M. F.Stefanopoulos, *Appl. Catal. A: General.* 208, 403-417 (2001).
- [102] C. H. Bartholomew, R.B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard, *Ind. Eng. Chem. Progres. Dev.* 20, 296-300 (1981).
- [103] P.D.F.Vernon, M.L.H.Green, A.K.Cheetham.*Catal.Lett*13(1992)417.
- [104] J.C.Choi, K.K. Moon, Y.G.Kim, J.S.Lee. *Catal.Lett.*52(1998)43.
- [105] A.G.Ruiz, I.R.Rmos, *J.Chem Soc,Chem Comm*19(1993°4087)
- [106] Z.Hoi, O.Yokota, T.Tanaka, T.Yashima, *Catal.Lett.*87(2003)37.
- [107] D. L. Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 16, 155.(1977)]
- [108] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, G. Bonura, S.Cavallaro *Power sources.*123 (2003) 139-144]
- [109] [F. Frusteri, L. Spadaro, F. Arena , A. Chuvilin,*Carbon* 40 (2002) 1063–1070].
- [110] F.Frusteri, S.Freni,V. Chiodo, L. Spadaro, O. D. Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro,*Applied Catalysis A: Applied Catalysis A: General, Volume 270, Issues 1–2, 30 August 2004, Pages 1-7*
- [111] A.Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied catalysis A : General* 109 (1994) 167-179]
- [112] J.B. Wang , Y.L. Tai , W.P.Dow, T.J. Huang, *Applied Catalysis A: General* 218 (2001) (69–79).
- [113] J.H. Lee, E.G. Lee, O.S. Joo, K.D. Jung, *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 1–6]
- [114]S.J. Park , S.Y. Lee. *Journal of Colloid and Interface Science* 346 (2010) 194–198
- [115] J. Newnham, K. Mantri, M. H.Amin, J. Tardio,S. K. Bhargava. *International Journal of Hydrogen Energy* 3 7 ( 2 0 1 2 ) 1 4 5 4-1 4 6 4.
- [116] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka , K. Eguchi, *Applied Catalysis A: General* 2003, 241, 261-269
- [117] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *Appl. Catal.* 3 (1982) 315-325.
- [118] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, R. Guardeno, D. Luna, J.M. Marinas, J. Chem. Soc., *Perkin Trans. 2* (1989) 493-498.
- [119] Y.M. Cheng, J.R. Cheng, J.C. Wu, *Appl. Catal.* 24 (1986) 273-285.
- [120] Z. Zhou, Z. Cheng, Y. Cao, J. Zhang, D. Yang, W. Yuan, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 105-111.
- [121] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Catal.* 221 (2004) 325-334.
- [122] R. Molina, G. Poncelet, *J. Catal.* 199 (2001) 162-170.
- [123] S. Smeds, D. Murzin, T. Salmi, *Appl. Catal., A* 125 (1995) 271-291.
- [124] G. Centi, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013)1711–1731.
- [125] D.S. Su, G.A. Centi, *J. Energy Chem.*, 22 (2013) 151–173.
- [126] D. Normile, *Science* 325 (2009) 1642–1650.
- [127] J. Shen, X. Yin, D. Karpuzov, N. Semagina, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 208–221.
- [128] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, A. J. *CO2 Util.* 3–4 (2013) 65–73.
- [129] S. Saeidi, N.A.S. Amin, M.R. Rahimpour, *J. CO2 Util.*, 5 (2014) 66–81.
- [130] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones, *ChemSusChem* 2 (2009) 796–854.
- [131] S. Choi, J.H. Drese, C.W. Jones. *ChemSusChem* 2009, 2, 796–854.
- [132] B. Liu, B. Smit. *Langmuir* 2009, 25, 5918–5926.
- [133] M. Sudiro, A. Bertucco. *Energy* 2009, 34, 2206–2214.

- [134] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini. *Chem. Rev.* 2014, 114, 1709–1742.
- [135] B.Hu, C. Guild, S.L. Suib. *J. CO2 Util.* 2013, 1, 18–27.,
- [136] D.J. Moon, *Catal. Surv. Asia* 2008, 12, 188–202.
- [137] A. Caballero, P.J. Perez. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 8809–8820.
- [138] N.L.Holy, T.F. Carey. *Appl. Catal.* 1985, 19, 219–223.
- [139] E.Shustorovich, A.T. Bell. *J. Catal.* 1988, 113, 341–352.
- [140] J.Jiang, R.Babarao, Z. Hu. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3599–3612.,
- [141] J.C. Védrine. *Appl. Catal. A* 2014, 474, 40–50.
- [142] E.G.Derouane, J.C.Védrine, R.Ramos Pinto, P.M. Borges, L.Costa, M.A.N.D.A.Lemos, F. Lemos, F.R. Ribeiro. *Catal. Rev.* 2013,55, 454–515.
- [143] D.Verboekend, J. Perez-Ramirez. *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1, 879–890.

# ***Chapitre II***

## **Partie expérimentale**

## **II.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble du dispositif expérimental et des techniques que nous avons utilisés. L'objet de ce chapitre est la description des procédures expérimentales qui nous ont permis de mener à bien la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances catalytiques de nouveaux matériaux mésoporeux. Après avoir donné les sources des matières premières utilisées, nous présenterons les méthodes de préparation et les techniques qui nous ont servis à caractériser nos matériaux mésoporeux.

## **II.2. réparation de catalyseurs**

Les catalyseurs, constitués d'une phase active monométallique et/ou bimétallique (Mo, Fe, Ni, Co, Cu, Al), dispersée dans la porosité d'un support de matériaux mésoporeux (MCM-41, MCM-48, SBA-15, KIT-6) sont largement utilisés dans le raffinage et l'industrie pétrochimie. Nous emploierons de nouveaux catalyseurs mésoporeux à base de fer, nickel et de Zinc pour la réaction d'ouverture de cycle du MCP, afin de pouvoir substituer les métaux nobles utilisés actuellement. Dans cette partie sont successivement présentés les procédés de synthèse utilisée lors de ce travail, les conditions opératoires d'expériences-types ainsi que les systèmes analytiques. Enfin, les différentes méthodes de caractérisation utilisées et l'exploitation des résultats sont aussi reportées.

### **II.2.1. Réactifs et solvants**

Au cours de ce travail, tous les produits chimiques utilisés sont des produits commerciaux, fournis par Sigma-Aldrich.

- P123 (polyéthylène oxyde-polypropylène oxyde-polyéthylène oxyde, EO20PO70EO20).
- Acide chlorhydrique (37%).
- Butanol (99.99%).
- Orthosilicate de tétraéthyle, TEOS 99.99%.
- Nitrate de fer ( $M = 241.86 \text{ g/mol}$ ).
- Chlorure de fer ( $M = 162.20 \text{ g/mole}$ )
- Acétylacétonate de fer ( $M = 353.17 \text{ g/mol}$ ).
- Chlorure de nickel ( $M = 237.71 \text{ g/mol}$ ).
- Sulfate de nickel ( $M = 262.96 \text{ g/mol}$ ).

- Oxyde de nickel ( $M = 74.69 \text{ g/mole}$ ).
- Oxyde de Zinc ( $M = 81.4 \text{ g/mole}$ ).
- Acétone pure.
- Méthylcyclopentane -MCP (99% ).

### II.2.2. Synthèse hydrothermale pour les catalyseurs Fe-KIT-6

Les catalyseurs à base du précurseur métallique d'oxyde de Fe supporté sur la matrice silicique mésoporeuse KIT-6 de symétrie cubique Ia3d, ont été réalisés selon la synthèse hydrothermale. Dans notre travail nous avons préparé les catalyseurs selon différentes conditions opératoires.

#### II.2.2.1. Synthèse en milieu acide

Nous avons dissous sous agitation, pendant 2-3 heures, sur une plaque chauffante, 2g de surfactant pluronic P123 (polyéthylène oxyde - polypropylène oxyde - polyéthylène oxyde EO20PO70EO20) dans 72g d'eau distillée avec 3.93g de HCl (37%). Après la dissolution du surfactant, le mélange a été chauffé jusqu'à 35°C, puis nous avons ajouté 2g de BuOH(Aldrich,99.99%) et laissé le mélange encore une heure sous agitation à 35°C que nous appellerons **Mélange A**. A partir de ce mélange **A**, nous avons fait varier les paramètres suivants dans la synthèse, tel que :

- La nature du précurseur.
- Le rapport de Si/Fe.
- La température du vieillissement.
- La durée de la cristallisation.
- Le pH.

Puis, 4.3g tetraéthyl ortho silicate (TEOS, 99.99%) ont été additionnés au mélange goutte-à-goutte, suivis par l'addition du précurseur de sel « nitrate de fer, chlorure de fer et acétylacétonate de fer » où le rapport de Si/Fe=60, 30, 20 et 10 a été gardé. Les ajouts de fer et de silice se réalisent selon une période de temps comprise entre 10 minutes et deux heures pour les additions respectives en silice ou fer ou l'inverse.

Ensuite, nous avons étudié, lors du vieillissement, l'effet de la température (100°C ou 130°C) et de la durée (24 h ou 72 h). Nous avons préparé de nombreux systèmes catalytiques résumés dans le protocole suivant « **Fig.II.1** » :

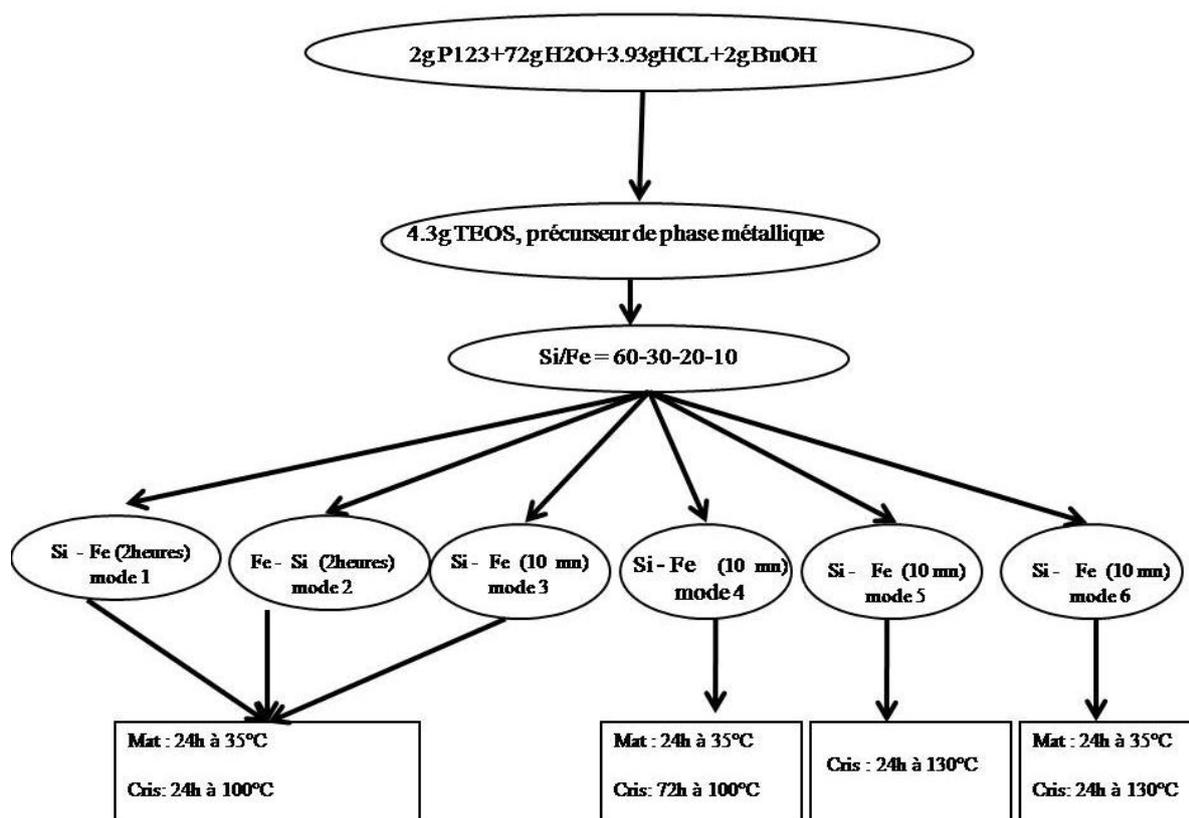


Fig .II.1: protocole de la méthode de préparation des catalyseurs étudiés

La substance obtenue après filtration et séchage, une nuit à température ambiante, conduit à une poudre qui a été calcinée à 500°C.

#### II.2.2.2. Synthèse en milieu basique :

Soit le **Mélange B** qui comprend des teneurs doubles de celles du **Mélange A** c'est-à-dire : 4g de surfactant pluronic P123 (Polyéthylène oxyde-Polypropylène oxyde-Polyéthylène oxyde EO20PO70EO20, Aldrich) sont dissous dans 144 g d'eau distillée avec 7.86 g de HCl (37%). Cette préparation a lieu sous agitation pendant 2-3 heures sur une plaque chauffante. Après la dissolution du surfactant, le mélange est chauffé jusqu'à 35°C. Puis sont ajoutés 4g de BuOH(Aldrich,99.99%) et le mélange est laissé encore une heure sous agitation à 35°C. Ensuite 4.3g tétraéthylorthosilicate (TEOS, 99.99%) et 1.20g du précurseur de nitrate de Fe ont été ajoutés goutte à goutte dans la solution. La variation du pH est obtenue par l'addition à la suspension de NH<sub>4</sub>OH. La préparation est placée sous agitation magnétique à 35°C pendant une durée de 24 h pour l'étape de la maturation, ensuite elle est placée dans un autoclave mis dans une étuve à 100°C pour le vieillissement pendant une durée de 48 h.

Une partie de la substance obtenue après la filtration et séchage une nuit à température ambiante a été calcinée à 500°C pendant 5h et l'autre partie a été extraite par l'éthanol qui a été chauffé et agité pendant 7-8 heures.

### **II.2.3. Synthèse par greffage :**

#### **II.2.3.1. Préparation du support à greffer : le KIT-6**

12g de surfactant pluronic P123 (Polyéthylène oxyde-Polypropylène oxyde-Polyéthylène oxyde EO20PO70EO20, Aldrich), 434g H<sub>2</sub>O(eau distillée) et 23.6g de HCl(37%) ont été ajoutés successivement dans un bécher sous agitation pendant 2-3 heures. Le mélange a été chauffé jusqu'à 35°C jusqu'à la dissolution totale du surfactant. Puis 4 g de BuOH(Aldrich,99.99%) ont été ajoutés et après une heure sous agitation à 35°C sont ajoutés 25.8g de tétraéthylorthosilicate (TEOS, 99.99%).

Le mélange est laissé sous agitation à 35°C pendant 24 h pour la maturation, ensuite mis à l'autoclave et mis à l'étuve à 100°C pour le vieillissement pendant 24 h. La substance ainsi obtenue est sous forme de poudre et est séchée pendant une nuit et calcinée 3 heures à 450 °C.

#### **II.2.3.2. dépôts de la phase active :**

L'incorporation de la phase active a été effectuée par la méthode de greffage. En immergeant le support dans une solution contenant le fer.

La préparation du catalyseur Fe/KIT-6 a été faite selon les étapes suivantes :

10 g du support à greffer de KIT-6 ont été mis dans un ballon. Ce ballon est surmonté d'un condenseur alimenté par l'eau afin d'éviter le dégagement de vapeur vers l'extérieur. Il est plongé dans un bain d'huile chauffé et ce ballon est tiré sous vide pendant une nuit. Ensuite, nous avons remis le système sous un flux d'un gaz inerte.

En parallèle, 5g de précurseur d'acétylacétonate de fer ont été dissous dans l'acétone pure légèrement chauffée.

À la fin, nous avons mélangé le support et la phase active et nous avons laissé sous agitation et chauffage pendant une nuit. La substance obtenue a été séchée à température ambiante pour éliminer l'excès de solvant de greffage. Puis, la substance a été traitée thermiquement à 500 °C et ensuite caractérisée.

Le tableau .1 est le récapitulatif des catalyseurs à base de Fe qui ont été préparés et étudiés dans la réaction de contact du méthylcyclopentane.

**Synthèse hydrothermale**

**Précurseur Nitrate de Fer**

<b>Notation</b>	<b>Catalyseur</b>	<b>Mode opératoire</b>	<b>Si/Fe</b>	<b>Fer % en masse</b>	<b>Notation de mode opératoire</b>
<b>Rapport Si/Fe=30</b>					
<b>Rim001</b>	30FeN-KIT-6	Si puis Fe après 2h mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	30	1.7	Mode1
<b>Rim002</b>	30FeN-KIT-6	Fe puis Si après 2h mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	30	1.7	Mode2
<b>Rim003</b>	30FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	30	1.7	Mode3
<b>Rim006</b>	30FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	30	1.7	Mode4

		Crist :72h à100°C			
<b>Rim008</b>	30FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn Crist :72h à100°C	30	1.7	Mode5
<b>Rim014</b>	30FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à130°C	30	1.7	Mode6
<b>Rapport de Si/Fe =60</b>					
<b>Rim010</b>	60FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	60	0.9	Mode3
<b>Rim013</b>	60FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à130°C	60	0.9	Mode6
<b>Rapport de Si/Fe =20</b>					
<b>Rim004</b>	20FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h	20	2.5	Mode3

		à100°C			
<b>Rim005</b>	30FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn Mat : 24h à 35°C. Crist :72h à100°C <b>Rapport de Si/Fe =10</b>	30	1.7	Mode4
<b>Rim0012</b>	10FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	10	5.5	Mode3
<b>Rim016</b>	10FeN-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à130°C <b>Précurseur chlorure de Fer.</b>	10	2.5	Mode6
<b>Rim017</b>	24FeC-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	24	2.2	Mode3
<b>Rim018</b>	12FeC-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	12	4.6	Mode3

Crist :24h

à100°C

**Précurseur acétylacétonate de Fer.**

<b>Rim019</b>	40FeA-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	40	1.4	Mode3
<b>Rim020</b>	20FeA-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	20	2.5	Mode3
<b>Rim021</b>	16FeA-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	16	3.5	Mode3
<b>Rim022</b>	12FeA-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	12	4.7	Mode3
<b>Rim023</b>	10FeA-KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	10	5.5	Mode3

		Crist :24h à100°C			
<b>Rim051</b>	8Fe-KIT-6 basique	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :28h à100°C Ajouté de NH <sub>4</sub> OH <b>Synthèses par greffage.</b>	8	7	Milieu basique
<b>Rim059</b>	10Feg-KIT-6	greffage	10	8	greffage

**Tableau II.1 :** Présentation des méthodes de préparation des catalyseurs Fe/KIT-6 étudiés.

**Notation :** **N** signifiant nitrate de fer, **C** signifiant chlorure de fer, **A** signifiant acétylacétonate de fer, **g** signifiant greffage. cris : cristallisation. Mat : maturation

#### II.2.4. Synthèse hydrothermale pour les catalyseurs Ni-KIT-6

Les catalyseurs Ni-KIT-6 ont été préparés par la synthèse hydrothermale. Les matériaux mésostructurés Ni-KIT-6 sont préparés sous conditions acides, en utilisant le Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, Aldrich) est dissous dans une solution d'HCl (37%). La source de silice utilisée provient du TEOS tétraéthyl orthosilicate (TEOS, 99.99%), les sels organométalliques de départ sont chlorure et le sulfate de nickel. La température de synthèse au début est de 35 °C et celle du traitement hydrothermal est de 100 °C-130°C. La synthèse se fait comme suit : 2g de surfactant pluronic P123 (Polyéthylène oxyde-Polypropylène oxyde-Polyéthylène oxyde EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, Aldrich) sont dissous dans 72g d'eau distillée et 3.93g de HCL(37%) sous agitation pendant 2-3 heure sur une plaque chauffante. Le mélange nous l'appellerons mélange A, Puis nous avons varié les modes de la synthèse, tel que :

- Après la dissolution du surfactant, « le mélange A » a été chauffé jusqu'à 35°C. Puis, nous avons ajouté 2g de BuOH(Aldrich,99.99%) et laissé le mélange encore une heure sous agitation à 35°C. 4.3g tétraéthyl orthosilicate (TEOS, 99.99%) ont été additionnés au mélange. A la fin, la phase active avec différents précurseurs (chlorure de Ni ou sulfate de Ni) et différents rapports de Si/Ni a été ajoutée après 10-15 mn au mélange. Nous appellerons ce mode de préparation « mode 1 ».
- Après la dissolution du surfactant, « le mélange A » a été chauffé jusqu'à 35°C. Puis, nous avons ajouté 2g de BuOH(Aldrich,99.99%) et laissé le mélange encore une heure sous agitation à 35°C. Puis nous additionné la phase active avec différents précurseurs (chlorure de Ni ou sulfate de Ni) avec différents rapports de Si/Ni au mélange. A la fin, 4.3g tetraethyl orthosilicate (TEOS, 99.99%) ont été additionnés au mélange. Nous appellerons ce mode de préparation « mode 2 ».
- Nous avons additionné la phase active au mélange qui nous appellerons mélange A, juste après la dissolution du surfactant. Puis, nous avons chauffé la solution à 35°C et ajouté 2g de BuOH. 1h sous agitation à 35°C. à la fin 4.3 g de TEOS ont été ajoutés au mélange. Nous appellerons « mode 3 ».

Pour chaque mode opératoire, nous avons fait varier le précurseur de sel métallique, le rapport de Si/Fe et la température de vieillissement (100°C - 130°C).

Le mélange obtenu est agité pendant une période de temps d'environ 24 h sous agitation à température 35° C pour l'étape de la maturation. Ensuite il est mis en autoclave dans une étuve à 100°C pour le vieillissement pendant 24 h.

Après 24 h, le mélange est filtré jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide puis séché pendant une nuit à température ambiante sous air. Enfin la calcination des catalyseurs a été effectuée à 500°C dans un four avec une entrée d'air. Tous les catalyseurs et les paramètres des synthèses ont été rapportés dans le Tableau II.2.

Notation	Catalyseur	Mode opératoire	Rap Si/Ni	Précurseur	T de vieillissement (°C)
Rim024	20NiC/KIT-6	Mode1	20	Chlorure de Ni	100
Rim025	20NiC/KIT-6	Mode2	20	Chlorure de Ni	100
Rim026	20NiC/KIT-6	mode3	20	Chlorure de Ni	100
Rim027	18NiS/KIT-6	Mode1	18	Sulfate de Ni	100
Rim028	18NiS/KIT-6	Mode2	18	Sulfate de Ni	100
Rim029	18NiS/KIT-6	mode3	18	Sulfate de Ni	100
Rim030	10NiC/KIT-6	Mode1	10	Chlorure de Ni	100
Rim031	10NiC/KIT-6	Mode2	10	Chlorure de Ni	100
Rim032	10NiC/KIT-6	mode3	10	Chlorure de Ni	100
Rim033	12NiS/KIT-6	Mode1	12	Sulfate de Ni	100
Rim034	12NiS/KIT-6	Mode2	12	Sulfate de Ni	100
Rim035	12NiS/KIT-6	mode3	12	Sulfate de Ni	100
Rim036	30FeC/KIT-6	Mode1	30	Chlorure de Ni	100
Rim037	10NiC/KIT-6	Mode2	10	Chlorure de Ni	100
Rim038	8NiC/KIT-6	mode3	8	Chlorure de Ni	100
Rim039	30NiS/KIT-6	Mode1	30	Sulfate de Ni	100
Rim040	10NiS/KIT-6	Mode2	10	Sulfate de Ni	100
Rim041	9NiS/KIT-6	mode3	9	Sulfate de Ni	100
Rim042	30NiC/KIT-6	Mode1	30	Chlorure de	130

				Ni	
Rim043	10NiC/KIT-6	Mode2	10	Chlorure de Ni	130
Rim044	8NiC/KIT-6	mode3	8	Chlorure de Ni	130

**Tableau II.2 :** Récapitulatif des procédés de préparation des catalyseurs étudiés Ni/KIT-6. **Notation :** nombre(10,20) signifiant le rapport Si/Fe, C signifiant chlorure de Ni, S signifiant sulfate de Ni

### II.2.5. La préparation des catalyseurs bimétallique Fe-Ni /KIT-6 selon la synthèse hydrothermale.

Le protocole de préparation des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 a été effectué par la méthode hydrothermale à 100°C, le mode opératoire est le suivant :

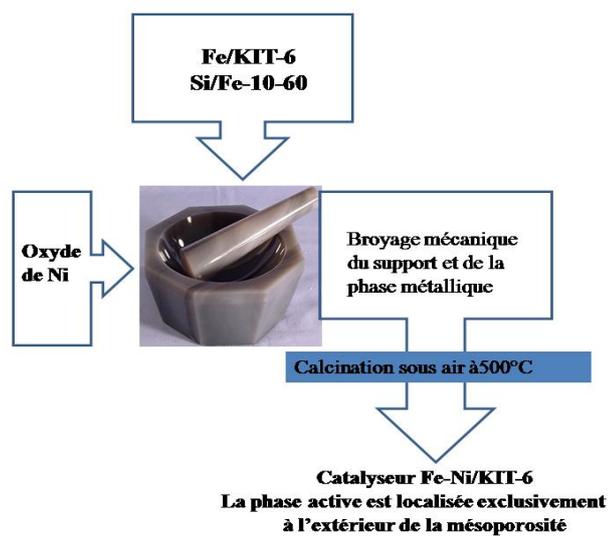
2g de surfactant pluronic P123 (Polyéthylène oxyde-Polypropylène oxyde-Polyéthylène oxyde EO20PO70EO20, Aldrich) sont mis en contact avec 72g d'eau distillée et 3.93g de HCL(37%). La solution est maintenue sous agitation modérée dans un bêcher pendant 2-3 h, jusqu'à dissolution complète. Puis nous avons additionné 2g de BuOH (Aldrich,99.99%) à 35°C. En maintenant l'agitation et la température encore 1heure. 4.3g tétraéthyl orthosilicate (TEOS, 99.99%) ont été additionné au mélange. En parallèle, la phase active a été préparée par le mélange des deux précurseurs (FeCl<sub>3</sub> et Ni Cl<sub>2</sub>) ensemble avec différents rapports de Si/Fe et Si/Ni, puis a été ajouté à la solution après 10-15 mn de l'addition de TEOS. Ce mélange est agité vigoureusement à 35 °C pendant 24 h. Le traitement hydrothermique est effectué par la suite en laissant « vieillir » le milieu statique à 100°C pendant 24 heures. Le précipité blanc obtenu est filtré à chaud sans être lavé et séché à température ambiante sous air pendant 24 h.

La substance obtenue a été calcinée à 500°C. Celle-ci va permettre de libérer la porosité en provoquant la combustion du tensioactif.

### II.2.6. La préparation des catalyseurs bimétallique Fe-Ni/KIT-6 selon la voie mécanique

La synthèse des catalyseurs bimétalliques a été effectuée selon les deux étapes suivantes :  
En employant le catalyseur Fe/KIT-6 préparé selon le procédé hydrothermale à 100°C avec deux rapports différents de Si/Fe=10-60 comme un support.

Le dépôt de la phase active de Ni avec un rapport de Si/Ni =2 sur le support Fe/KIT-6 a été réalisé par voie mécanique, c'est à dire avec un broyage mécanique du support et de la phase métallique de Nickel, à l'aide d'un pilon dans un mortier en agate Fig.II.2.



**Fig.II.2.** Protocole de la préparation des catalyseurs selon la voie mécanique.

### II.2.7. La préparation des catalyseurs bimétalliques Zn, Ni et Fe supportés sur le support KIT-6

La synthèse des catalyseurs Zn/KIT-6 avec un rapport de Si/Zn =1-4, a été effectués selon la voie solide-solide. Nous avons ajouté la phase active, l'oxyde de Zn, sur le support KIT-6 avec un broyage mécanique à l'aide d'un pilon dans un mortier en agate.

La synthèse des catalyseurs bimétalliques a été effectuée selon deux étapes :  
En employant comme un support le catalyseur Fe/KIT-6 avec un rapport de Si/Fe =30 et Ni/KIT-6 avec un rapport de Si/Ni=20 préparé par le procédé hydrothermale à 100°C.

Le dépôt de la phase active de Zn, avec un rapport de Si/Zn =2, sur le support Fe/KIT-6 et Ni/KIT-6 a été réalisé par voie mécanique, c'est à dire avec un broyage mécanique du support et de la phase métallique de Zinc, à l'aide d'un pilon dans un mortier en agate.

### I.3. Caractérisation des catalyseurs.

Les catalyseurs mésoporeux à base des oxydes de Fe, Ni et Zn qui sont préparés dans le cadre de ce travail de thèse sont caractérisés de manière très approfondie. Pour cela, une combinaison de techniques physico-chimiques et de tests catalytiques complémentaires est employée.

Divers techniques de caractérisation ont été employées pour vérifier ou étudier :

- La structure des matériaux : **diffraction des rayons X**.
- La texture des matériaux : **Adsorption –désorption d’azote à 77K**.
- Enfin, le troisième domaine concerne les techniques dédiées à l’examen du site métallique immobilisé au sein des matériaux, et regroupe **les spectroscopies de résonance magnétique électronique et la spectroscopie UV-Vis**.

#### II.3.1. Caractérisations "chimiques" :

##### II.3.1.1. Chromatographie

La chromatographie en phase gazeuse consiste à injecter de très faibles quantités de molécules gazeuses dans une colonne chromatographique contenant une phase solide inerte stationnaire. D’une manière générale, la chromatographie peut être définie comme un ensemble de procédés applicables à des mélanges moléculaires ou ioniques, basés sur des différences de rétention des solutés entre une phase stationnaire et une phase mobile. Les deux phases étant mises en contact intime. Au niveau analytique on distingue les détecteurs universels, répondant à tous les types de composés (catharomètre, balance de densité de gaz ou pour les composés organiques le détecteur à ionisation de flamme). Les détecteurs spécifiques présentent une très grande sensibilité pour certaines familles de composés (détecteur à capture d’électrons, thermo-ionique, photomètre de flamme...). D’autres détecteurs fournissent des données structurales permettant l’identification d’isomères optiques.

##### ➤ Description de l’appareil.

L’appareil utilisé pour nos études est un chromatographe Varian modèle CP-3800 équipé d’une colonne CP-silica PLOT de type capillaire remplie à couches poreuses (Chromapack). La détection se fait en ligne.

se fait grâce à une vanne pneumatique (VICI A 60 Valco instruments Co. Inc.) alimentée par de l'air. Le mélange réactionnel passe au travers d'une boucle d'injection calibrée et thermostatée couplée à une vanne six voies (Valco). La majorité des lignes des micropilotes sont en 1/4 de pouce, et l'entrée de la boucle d'injection est réduite au 1/16 de pouce ce qui engendre une perte de charge. Pour permettre au mélange gazeux de pénétrer dans la boucle d'injection, une surpression est créée en sortie du vent.

### II.3.1.2. Analyses par adsorption – désorption d'azote à 77 K

La physisorption de gaz (N<sub>2</sub>, Ar, Kr) est devenue une technique incontournable lors de l'analyse des matériaux mésoporeux organisés. En effet, elle permet de vérifier qu'un matériau est de "bonne qualité" (homogénéité de la taille des pores, microporosité présente ou non). Grâce à cette technique d'analyse, plusieurs paramètres peuvent être calculés : surface spécifique, volume poreux total, distribution de tailles de pores et microporosité.

La surface spécifique représente la surface accessible, à la phase gazeuse, par unité de masse, elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains.

La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote.

L'adsorption/désorption se fait le plus souvent avec l'azote. La masse de l'échantillon est mesurée. Le volume de gaz est ensuite adsorbé sur le matériau et la pression à l'équilibre est mesurée. La surface spécifique d'un matériau est déterminée à partir de mesures d'adsorption/désorption d'azote à basse température (77 K) en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) [1]:

$$P / V (P^{\circ} - P) = 1 / CV_M + c - 1 / CV_M * P / P^{\circ}$$

P : pression d'adsorption (mmHg).

P<sup>°</sup> : pression à saturation (mmHg).

V : volume de gaz adsorbé (cm<sup>3</sup>, CNTP).

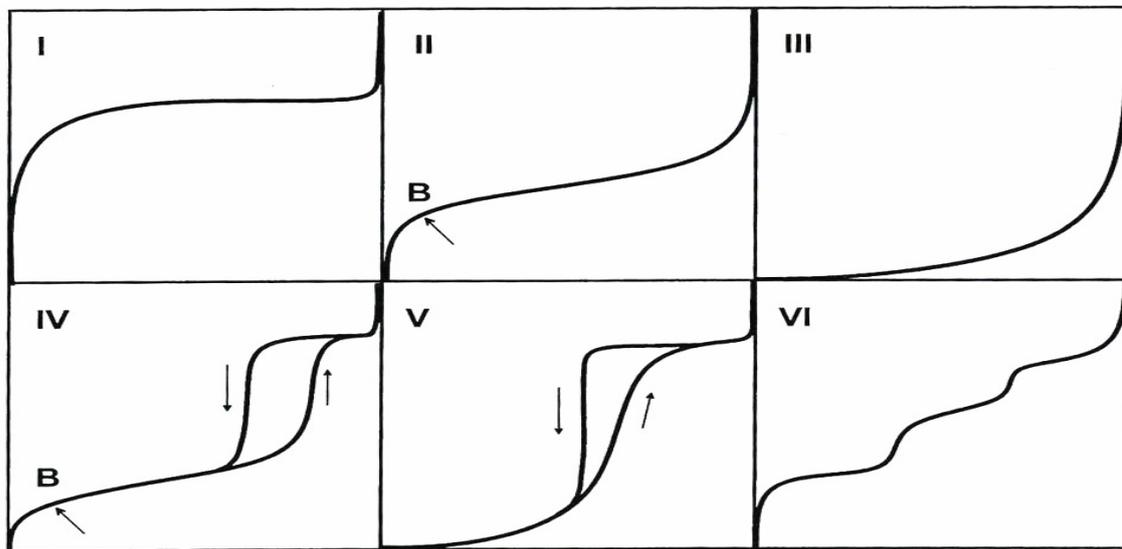
VM : volume adsorbé à la monocouche (cm<sup>3</sup>, CNTP).

C : constante

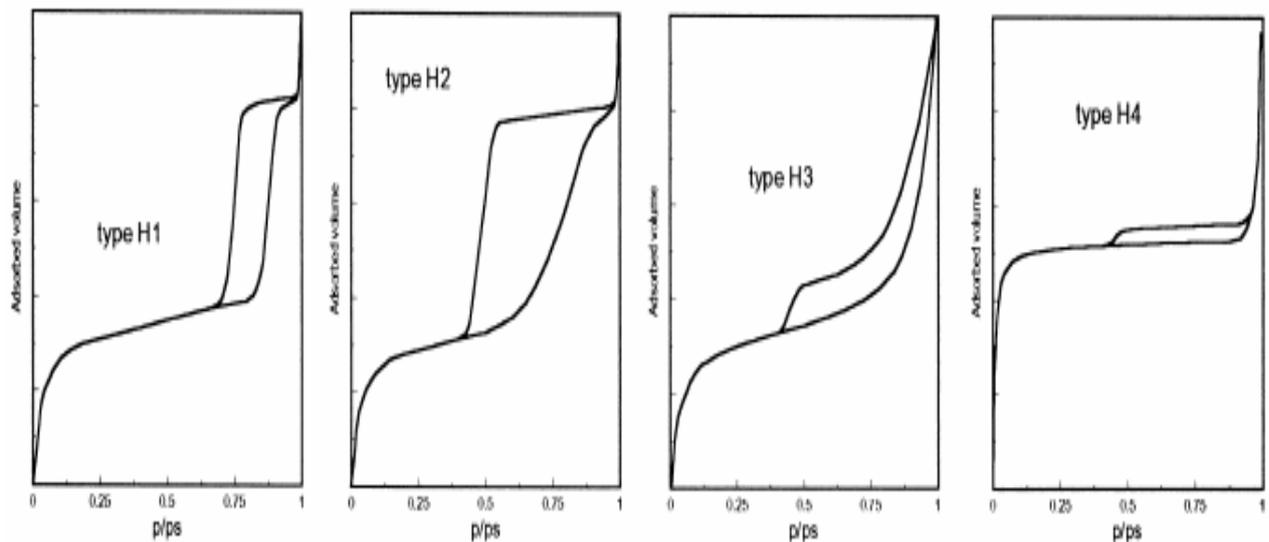
Avant la mesure, le solide est préalablement dégazé sous vide primaire à 150°C pendant 8 h.

La pression analysée est en fait la pression relative P/P<sup>0</sup> où P<sup>0</sup> est la pression de saturation de gaz qui est la pression atmosphérique à la température de 77K. L'IUPAC (International Union

of Pure and Applied Chemistry) a classé quatre formes d'hystérèses retrouvées lors d'analyse de physisorption de gaz. **Fig.II.3.**



**Fig.II.3:** Différents types d'isothermes d'adsorption, selon la classification de l'IUPAC.



**Fig.II.4 :** Boucles d'hystérèse (droite), selon la classification de l'IUPAC.

L'isotherme de type **I** est obtenue dans le cas de films contenant principalement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus faibles que leur taille est petite. Elle est caractérisée par un plateau horizontal traduisant la saturation du film malgré l'augmentation de pression lorsque les micropores sont complètement remplis.

L'isotherme de type **II** caractérise les matériaux non poreux et macroporeux à la surface desquels, une fois la première monocouche adsorbée (point B), la couche s'épaissit progressivement.

L'isotherme de type **III** correspond aux mêmes matériaux mais dans le cas où il ne se forme pas de monocouche initiale. Ce type de courbure aux faibles pressions est en effet observé lorsque les interactions film-vapeur sont faibles, comme dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe ("clustering").

L'isotherme d'adsorption de type **IV** est rencontrée dans le cas des matériaux mésoporeux. Aux faibles pressions elle est semblable à l'isotherme de type II, caractéristique d'une adsorption multimoléculaire à la surface des mésopores. Pour les pressions plus élevées, un palier de saturation dont la longueur est très variable traduit l'adsorption brutale par condensation capillaire. La valeur du palier de saturation donne la porosité du film. On observe généralement une hystérésis entre la désorption et l'adsorption, dont la forme dépend de celle des pores.

L'isotherme de type **V** diffère de celle de type IV aux faibles pressions, indiquant l'adsorption d'une vapeur interagissant faiblement avec le film ("clustering"). Enfin, l'isotherme de type VI correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

➤ **Phénomène d'hystérèse:**

Lorsque la courbe de désorption d'une isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores (**Fig.II.4**) [2].

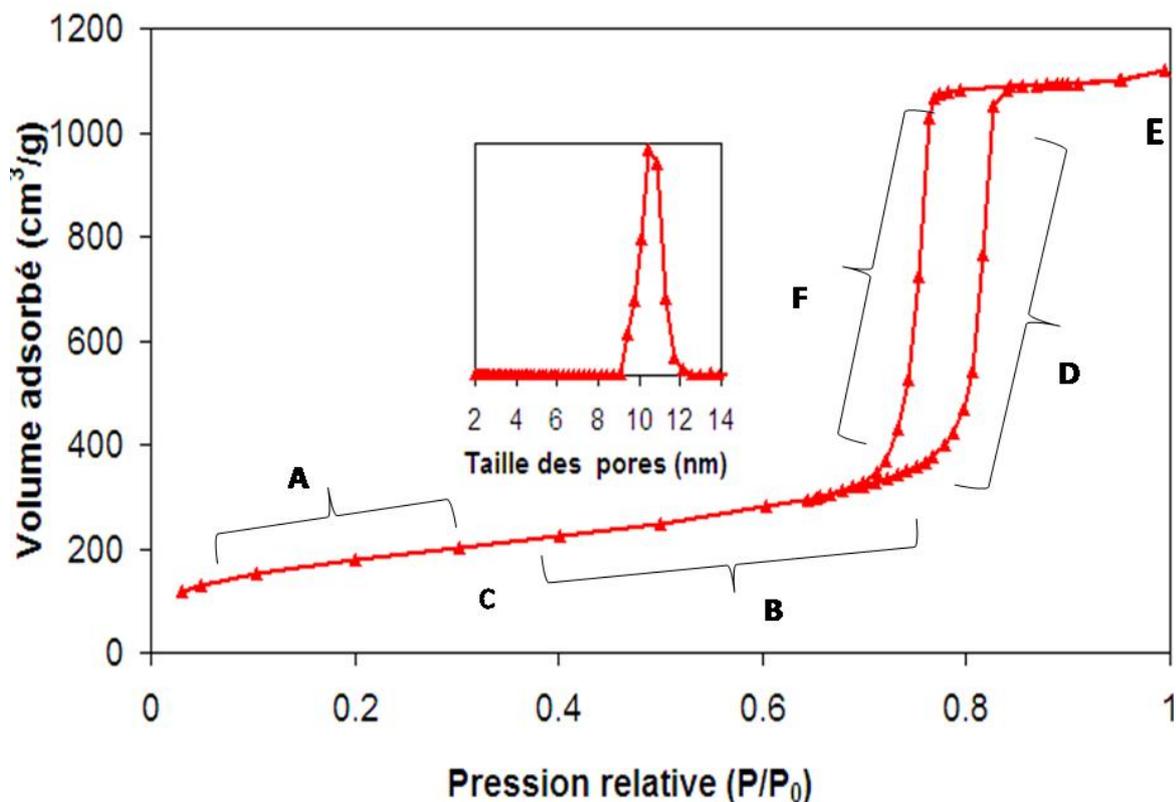
- L'hystérèse de **type H1** correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités (cas de la silice de type SBA-15).
- Le **type H2** est répandu et résulte d'une forme de pores dite en «bouteille d'encre» (inkbottle) ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.
- Le **type H3** est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.

- Le **type H4** est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.

L'**absence** de cycle d'hystérèse signifie que le solide est uniquement microporeux ou non-poreux.

➤ **La mesure de physisorption**

L'adsorption des gaz sur une surface solide est causée par les forces d'attraction de Van der Waals des molécules de gaz, l'adsorbat, sur un substrat, l'adsorbant. Bien que plusieurs gaz puissent être utilisés, l'azote est de loin le plus répandu. À des températures suffisamment basses, généralement à ou sous la température d'ébullition de l'adsorbat, l'adsorption des gaz peut être considérée comme un modèle à 2 phases où l'adsorbat coexiste avec sa phase liquide. La méthode est basée sur la mesure, dans un volume constant et calibré et à une température fixe, de la pression de gaz. L'instrument est équipé de capteurs de pression très sensibles du côté de l'échantillon ( $P$ ) et de la référence ( $P^0$ ). La pression de vapeur saturante,  $P^0$ , est mesurée en continue, ce qui permet d'obtenir des valeurs très précises de pression relative ( $P/P^0$ ).



**Fig.II.5** : Représentation schématique des différentes sections d'une isotherme d'adsorption d'azote de type IV.

Lors d'une mesure, l'instrument effectue l'ajout à température constante de quantités dosées de gaz dans la cellule à échantillon et mesure l'augmentation de pression relative à l'ajout de chacune des doses, ce qui permet de construire une isotherme. Il est à noter que l'isotherme est mesurée dans les 2 sens, soit en adsorption ainsi qu'en désorption de gaz, ce qui donne naissance aux branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme. Chacune des sections de l'isotherme permet d'obtenir de l'information sur la porosité du matériau. Au départ de la mesure de physisorption, l'adsorbant doit d'abord être sous un vide (de l'ordre de  $10^{-5}$  torr). Ainsi, l'ajout d'adsorbat se traduit initialement par l'adsorption monocouche de molécules de gaz sur les parois du solide « **Fig.II.5, section A** ». Lorsqu'une monocouche de l'adsorbat recouvre toute la surface disponible du matériau, une adsorption multicouche se produit (section B). Le point auquel le régime passe de monocouche à multicouche correspond au point d'inflexion dans la courbe (point C). Dans le cas des matériaux mésoporeux, les molécules de gaz sont confinées à l'intérieur du pore. Ainsi, à des valeurs de pression relative entre 0,3 et 0,8, il y aura condensation du gaz à l'intérieur des pores, soit la condensation capillaire « section D » (le confinement dans les nanopores va déplacer les valeurs du point triple T dans le diagramme d'état du corps pur simple N<sub>2</sub>). Les pores se rempliront ainsi de l'adsorbant sous forme liquide. Lorsque les pores sont remplis, l'adsorption se poursuit à l'extérieur des pores, notamment entre les particules. On arrive ensuite au point où il y a condensation de l'adsorbat ( $P/P^0$  est près de 1, point E), ce qui complète la branche d'adsorption. Par la suite, le gaz est retiré par petits incréments jusqu'au retour à l'état initial, ce qui constitue la branche de désorption. Le gaz se retirera d'abord de la surface externe, puis des pores. La désorption du gaz « section F » dans les pores peut cependant être décalée par rapport à l'adsorption, ce qui peut produire une hystérèse, selon la taille et de la forme des pores. La zone située à des valeurs de pression relative entre 0 et 0,05 correspond à l'adsorption dans les micropores (lorsque le matériau contient des micropores) et permet de déterminer le volume microporeux. La zone située à des valeurs de pression relative entre 0,05 et 0,3, correspond aux phases d'adsorption monocouche/multicouche. La surface spécifique est déterminée à partir des données de cet intervalle. Située entre 0,3 et 0,8, la zone de condensation capillaire permet de déterminer la taille des pores. À  $P/P^0 > 0,80$ , on assiste habituellement à un remplissage interparticulaire. Comme la surface externe est souvent bien faible comparativement à la surface interne pour les matériaux mésoporeux, cette section de l'isotherme est pratiquement plate. Le point à  $P/P^0 = 0,95$  est utilisé pour déterminer le volume poreux total du matériau [64].

## II.3.2. Caractérisations "physiques ":

### II.3.2.1. Diffraction des rayons X sur poudre :

La diffraction des rayons X est un outil indispensable pour déterminer la structure atomique des phases solides des catalyseurs. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. Elle ne donne pas une image directe de la structure, mais elle permet de reconstruire le réseau réel. La radiocristallographie ou habituellement la diffraction des rayons X, a l'avantage d'être non destructive et facile à mettre en œuvre. Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont  $[hkl]$  et la distance interplanaire  $d_{hkl}$ . Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde frappe les plans  $(hkl)$  sous un certain angle d'incidence  $[hkl]$ , il y a diffraction du faisceau Fig.II.6 [3].

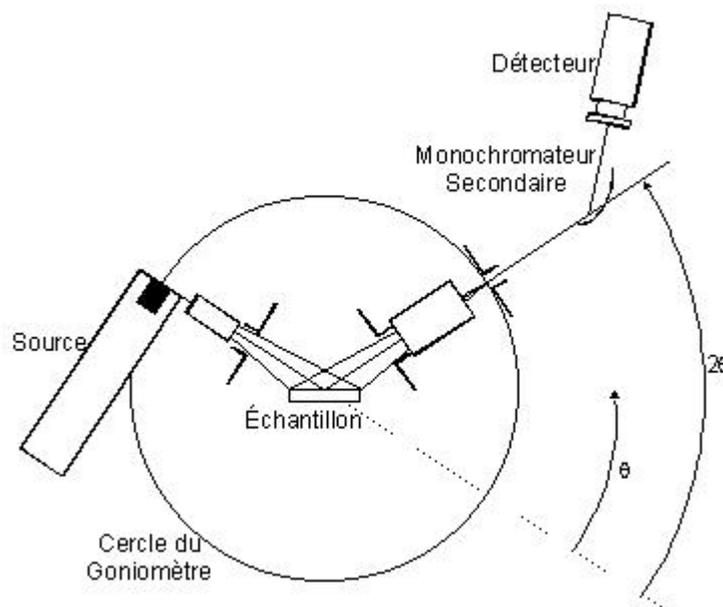
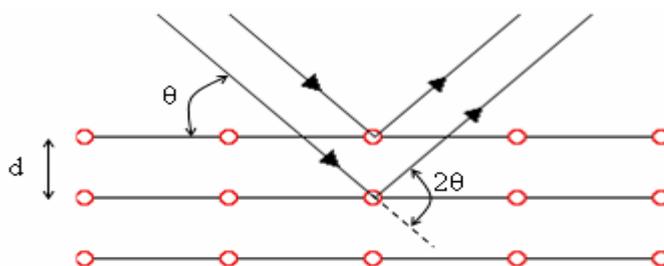


Fig.II.6. Principe de fonctionnement du diffractomètre.

➤ **Principe de la DRX**

Les rayons X, découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, correspondent à une radiation électromagnétique avec une longueur d'onde de l'ordre de  $1\text{Å}$ . Plusieurs sources de rayons X sont actuellement disponibles pour des expériences de diffraction : le tube à rayons X, l'anode tournante et le rayonnement synchrotron. La structure cristallographique des catalyseurs étudiés est et déterminée par diffraction de rayons X. La diffraction des rayons X fournit des informations sur la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques plus ou moins denses. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent « distances interréticulaires ». Généralement, ces distances sont notées ( $d$ ) **Fig.II.7**.



**Fig.II.7** : Principe de la loi de Bragg

Le faisceau de rayons X est diffracté suivant des angles spécifiques liés aux distances interréticulaires. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg. Son principe et l'utilisation qu'on en fait aujourd'hui de façon standard, sont résumés dans la relation de Bragg.

➤ **La Loi de Bragg**

L'étude de la diffraction par les cristaux tridimensionnels est une tâche compliquée. Bragg a simplifié le problème en montrant que la diffraction est équivalente à un ensemble de réflexions symétriques sur les différents plans atomiques du cristal.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  (comprise entre  $0,1\text{Å}$  (rayons X durs) et  $50\text{Å}$  (rayons X mous)) ne sera réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller ( $h,k,l$ ) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle appelé angle de Bragg.

Les angles de Bragg sont définis par l'équation qui les lie à la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter-réticulaires de la famille de plans (h,k,l) qui diffractent ces rayons.

$$2 * d_{hkl} * \sin \theta = n * \lambda$$

Avec : n : nombre entier qui est l'ordre de diffraction

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident de rayons X.

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire

$2\theta$  : angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire

#### ➤ Le diffractomètre utilisé

Les analyses ont été effectuées dans notre laboratoire ICPEES ex LMSPC. Les données ont été collectées sur un diffractomètre à poudre, Bruker D8 Advance, en utilisant l'onde monochromatique provenant d'une anticathode au cuivre ( $\lambda = 0,154184$  nm) à une puissance de 50 kV – 35 mA. Cet appareil fonctionne avec une tension de 40 kV et une intensité de courant de 50mA. Les enregistrements sont réalisés sur un intervalle d'angles  $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ . Nous obtenons les résultats sous forme de diffractogrammes. L'attribution des pics a été faite par une comparaison avec une base de données (JCPDS dans laquelle sont répertoriées toutes espèces connues avec leurs caractéristiques). En utilisant pour un premier tri les raies les plus intenses, le logiciel identifie l'espèce concernée. La largeur d'un pic est souvent définie comme la largeur à mi hauteur, FWHM, de l'anglais "Full Width at Half Maximum". La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet aussi d'évaluer la taille des cristallites "d" à partir de l'équation de Debye Scherrer[6].

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos\theta$$

$D_{hkl}$  : taille moyenne des cristallites dans la direction (hkl) .

K : constante correspondant à un facteur de forme, égale dans cas à 0.9.

B : largeur angulaire à mi hauteur de la raie de diffraction ( hkl).

$\Theta$  : angle de Bragg (en degré).

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda$ ).

#### II.3.2.2. La résonance paramagnétique électronique (RPE) :

La résonance paramagnétique électronique (RPE) a été largement mise en œuvre pour étudier les espèces paramagnétique qui existent à l'intérieur ou à la surface des solides. Ces

espèces possèdent, par définition, un ou plusieurs électrons célibataires. La RPE est maintenant devenue une technique couramment utilisée dans les laboratoires, particulièrement ceux de catalyse. L'information tirée des données RPE peut aller de la simple confirmation qu'une espèce paramagnétique inconnue est présente, à une description détaillée de la sphère de coordination d'un ion déposé sur un support [4-6].

➤ **Principe de la résonance paramagnétique électronique :**

✓ **Description quantique du moment dipolaire magnétique d'un électron et effet Zeeman**

Chaque électron d'un atome possède une propriété analogue à ce que lui conférerait une rotation autour du noyau atomique, que l'on caractérise par une grandeur vectorielle appelée moment angulaire orbital. Il possède de plus un moment angulaire intrinsèque, analogue à celui d'un gyroscope, appelé spin. À chaque moment angulaire est associé un moment magnétique. L'électron étant une particule chargée animée de mouvements de rotation, il lui correspond donc un moment magnétique  $\vec{\mu}$ , directement proportionnel au moment cinétique de rotation]. Le rapport de proportionnalité est le rapport gyromagnétique  $\gamma : \vec{J}\gamma = \vec{\mu}$ . Les deux opérateurs quantiques qui caractérisent le mouvement de l'électron en termes de moment angulaire sont le spin  $\hat{S}$  et le moment angulaire orbital  $\hat{L}$ . Dans une molécule les électrons s'apparient et leurs moments magnétiques s'annulent. Cependant, si le nombre d'électrons est impair, il existe un électron non apparié, c'est le cas des radicaux libres. Il existe également des cas où les électrons ne s'apparient pas (état triplet [oxygène moléculaire], biradicaux, certains états des métaux de transition...).

Prenons le cas d'une molécule ne contenant qu'un électron non apparié (par exemple, un radical libre). A chacun des mouvements précités on associe un moment magnétique :

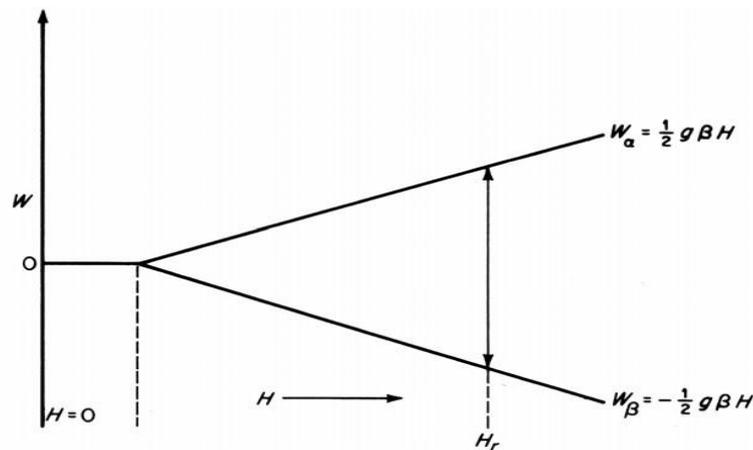
$$\hat{\mu}_{\text{orbital}} = -\mu_{\text{orbital}} \hat{L}$$

$$\hat{\mu}_{\text{spin}} = -\mu_{\text{spin}} \hat{S}$$

Il se trouve que très souvent, dans l'édifice moléculaire le moment orbital est inhibé (Quenching du Moment Orbital) et que seule subsiste la contribution de spin au moment magnétique. (d'où l'appellation ESR : Electron Spin Resonance).

La dégénérescence de spin intrinsèque ( $2S+1=2$ ) d'un électron libre est levée dans un champ magnétique : c'est l'effet Zeeman.

L'effet Zeeman électronique désigne l'effet du champ magnétique B sur le système possédant un moment magnétique  $\mu$  et se traduit par une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques



**Fig.II.8:** Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spin  $\frac{1}{2}$  en présence d'un champ magnétique

Les niveaux d'énergie d'un système constitué d'un électron animé d'un mouvement de spin et placé dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$  aligné le long de z sont :

$$W_{\alpha,\beta} = \pm g_e \beta H_0$$

où  $g_e$  est appelé le facteur g de l'électron libre ( $g_e=2.0023$ ) et on a défini le magnéton de Bohr électronique tel que :

$$\beta = \frac{e \hbar}{2mc}$$

( $\beta=9.2741 \times 10^{-21}$  erg/Gauss ;  $\beta = \frac{e \hbar}{2m} = 9.2741 \times 10^{-24}$  J/T en SI). Celui-ci correspond au moment magnétique associé à un électron animé d'un mouvement orbital et dont le moment cinétique est égal à  $\hbar$ . Le facteur g, permet de rendre compte des valeurs expérimentales,

c'est-à-dire des déviations de  $g$  par rapport à sa valeur à l'électron libre. Ce facteur  $g$  revêt une grande importance en RPE, et sa valeur pour un électron libre est 2,0023.. En réalité, on ne peut pas négliger le moment orbital, et  $g$  traduit le couplage spin-orbite comme on le verra.

Si l'électron est soumis à un champ magnétique dont la direction est fixe, il peut exister dans deux états d'énergie possibles, selon l'orientation de son moment magnétique parallèle ou anti-parallèle au champ magnétique externe appliqué :

$$E(m_s) = g \beta_e B m_s$$

Avec  $m_s = \pm 1/2$ . Ces deux états énergétiques sont alors séparés d'une valeur  $\Delta E = g\beta_e B$ . Un champ électromagnétique (dont la fréquence est située dans le domaine des micro-ondes) appliqué perpendiculairement à  $B$  va donc induire les transitions entre les deux niveaux d'énergie de spin lorsque sa fréquence sera telle que :

$$h \gamma = g\beta_e B$$

où  $h$  est la constante de Plank ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$ ),  $\gamma$  est la fréquence du rayonnement,  $\beta_e$  est le magnéton de bohr ( $9.274 \cdot 10^{-24} \text{ T J}^{-1}$ ),  $B$  est la force du champ magnétique en Tesla, et  $g$  est connu comme le facteur  $g$ .

L'onde électromagnétique est absorbée par le système, d'où le phénomène de résonance. En pratique, on travaille à fréquence fixe et on fait varier le champ magnétique jusqu'à obtenir la résonance. De plus, l'énergie de transition étant trop faible pour être exploitée directement, c'est la dérivée de la courbe d'absorption qui est utilisée grâce à un fréquencemètre à modulation d'amplitude. On obtient ainsi une meilleure détection et une plus grande sensibilité.

Métal	Configuration électronique externe	Spin électronique		Spin nucléaire (I)
		ms haut spin	ms bas spin	
<b>Cu<sup>+2</sup></b>	<b>d9</b>	<b>1/2</b>	<b>-</b>	<b>3/2</b>
<b>Fe<sup>+3</sup></b>	<b>d5</b>	<b>5/2</b>	<b>1/2</b>	<b>1/2</b>
<b>Mn<sup>+2</sup></b>	<b>d5</b>	<b>5/2</b>	<b>1/2</b>	<b>5/2</b>
<b>Cr<sup>+3</sup></b>	<b>d3</b>	<b>3/2</b>	<b>-</b>	<b>3/2</b>

**Tableau II-3** : Configuration électronique, spin électronique et nucléaire des matériaux de transition cuivre, fer, manganèse et chrome.

Il est à noter que, d'une façon générale, les seules transitions possibles observables en RPE se produisent pour  $\Delta m_S = \pm 1$  et  $\Delta m_I = 0$ . L'électron possède en plus de sa charge électrique un moment angulaire intrinsèque, le spin, de valeur  $S = \frac{1}{2}$  auquel est associé un moment magnétique. Dans un champ magnétique, ce moment magnétique est quantifié et permet de déterminer les niveaux d'énergie. Lorsque l'énergie induite par une onde électromagnétique incidente et la différence entre deux niveaux d'énergie sont égales, le système absorbe l'énergie de l'onde électromagnétique, on obtient alors le phénomène de résonance paramagnétique électronique.

#### ✓ L'interaction d'échange de Heisenberg :

La véritable nature du ferromagnétique a été révélée par Heisenberg. L'énergie d'interaction entre 2 atomes contient en plus du terme classique, un terme non classique appelé « énergie d'échange ». Cette interaction est due à la répulsion coulombienne entre deux électrons combinée au principe d'exclusion de Pauli et présentée par la relation :

$$H\Psi = E\Psi.$$

Où H est l'hamiltonien à deux électrons et le terme d'interaction de coulomb.

#### ✓ La loi de Curie

La **loi de Curie** énonce que la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique est inversement proportionnelle à la température. On l'écrit  $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C}$  où C est une constante parfois appelée constante de Curie s'exprime par la formule :  $C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k} J(J + 1)$ .

$$N = 6.023 \cdot 10^{23}.$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg.K.}$$

$$1 \mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ c.g.s.}$$

#### ✓ Appareillage

Le spectre RPE est schématiquement illustré ci-dessous : composé de 2 grosses bobines parallèles dispersées de part et d'autre de la cavité afin de créer le champ homogène  $H_0$ , du pont hyperfréquence générant l'onde électromagnétique à 9.5GHz. Le tout est piloté à l'aide de la console, elle-même dirigée par un ordinateur pour analyser les données.

### ✓ Préparation des échantillons

Nous avons travaillé sur 2 spectromètres RPE différent : UMX et ESP300E a température ambiante et a base température. Notre expérience était des études en température à partir de 100K. Ceci nécessitait un appareillage lourd pour pouvoir utiliser de l'azote liquide. Pour la premier étape on va nettoyer le tube de RPE, c'est un tube en quartz, de diamètre  $\Theta=3\text{mm}$  puis sécher par pompe de vide. On va mettre quelque milligramme d'échantillon qui est sous forme de poudre dans le tube de RPE et placer dans la cavité micro-onde de spectromètre.

#### II.3.2.3. Spectroscopie infrarouge:

Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier, couplée à la technique de Réflexion Diffuse (DRIFT), est une méthode d'analyse relativement sensible, particulièrement adaptée à l'analyse de poudres et de surfaces rugueuses. La méthode est non-destructive et grâce à elle, des spectres de bonne qualité peuvent être obtenus avec une préparation minimale des échantillons. Dans le cas de poudre, il suffit de réaliser un mélange à 5% en poids de l'échantillon à analyser avec du KBr. Cette technique permet notamment de faire de l'analyse qualitative par comparaison avec des échantillons de référence.

La spectroscopie infrarouge(IR) est une technique largement utilisée dans un laboratoire de catalyse car peu de méthodes physiques permettant d'obtenir, aussi facilement, autant d'information sur la nature du catalyseur et ses propriétés superficielles, les interactions adsorbat-adsorbant et les intermédiaires réactionnels[3] .

#### II.3.2.4. Spectroscopie UV-visible.

La Spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert.

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C.$$

où  $I/I_0$  est la transmittance de la solution (sans unité),  $A$  est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité),  $\varepsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).  $\ell$  est la longueur du trajet optique dans la solution traversée (en cm).  $C$  est la concentration molaire de la solution (en  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

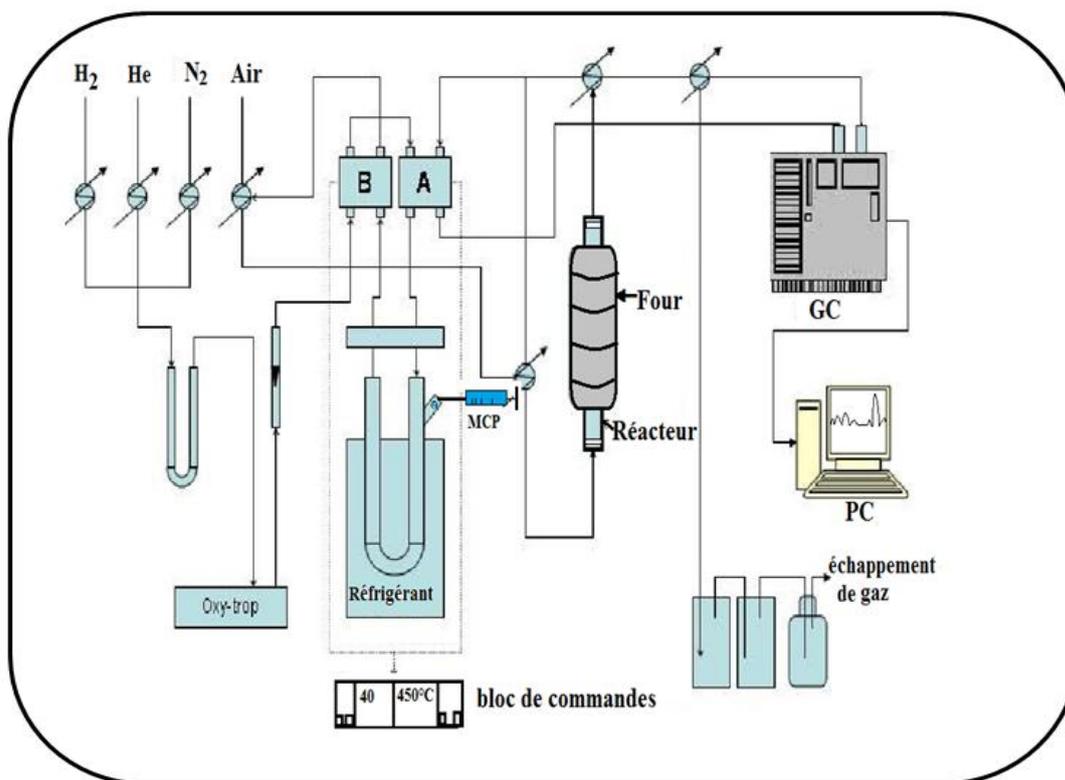
La spectroscopie UV-Visible est une méthode qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par

une onde électromagnétique. Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) consiste à balayer l'échantillon avec un rayonnement dont la longueur d'onde varie de 200 nm à 800 nm. Pour les longueurs d'onde correspondant à la différence d'énergie entre une orbitale moléculaire occupée par un électron et une orbitale moléculaire inoccupée, une partie du rayonnement est absorbée par l'échantillon et l'électron effectue alors une transition depuis l'orbitale qu'il occupe vers l'orbitale vide. La longueur d'onde à laquelle le rayonnement est absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires occupées et inoccupées de l'espèce chimique absorbant ce rayonnement. La quantité de rayonnement absorbée par l'échantillon à cette longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de cette espèce chimique et permet d'évaluer quantitativement cette concentration. Toute espèce chimique pouvant absorber un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm est ainsi identifiable et quantifiable par spectroscopie ultraviolet-visible. Les spectres de réflectance diffuse ont été enregistrés entre 200 et 800 par un appareil Perkin Elmer Lambda.

#### **II.4. Réacteur catalytique :**

##### **II.4.1. Test catalytique :**

Les propriétés catalytiques de nos catalyseurs ont été déterminées dans la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane en phase gazeuse et à pression atmosphérique. Cette réaction a été réalisée en utilisant un montage à pression atmosphérique, voir la **Fig.II.9**, qui est composé d'un réacteur en quartz à lit fixe placé dans un four, et d'un chromatographe pour la détection des gaz issus de la réaction catalytique.



**Fig.II.9:** Un montage catalytique pour étudier une réaction à pression atmosphérique.

Nous avons placé pour chaque expérience un échantillon de 200 mg de catalyseur « frais » au milieu du réacteur en quartz de type tubulaire. Avant chaque réaction, les solides catalytiques subissent un prétraitement sous atmosphère d'hydrogène. Ce dernier est contrôlé par un accommodateur numérique fixé sur le tableau de bord du bâti, pour programmer la température désirée avant et pendant les tests catalytique. La réaction se fait par injection d'une quantité de 5  $\mu$ L de MCP (acquis d'Aldrich, pureté > 99%) dans le piège en U lequel est immergé dans un système réfrigérant d'azote et d'anisole pour vaporiser à pression constante le MCP injecté. La température est constante ( $-38^{\circ}\text{C}$ ) correspondant au point de fusion de l'anisole. La quantité injectée est entraînée vers le catalyseur par un flux d'hydrogène ajusté par un débitmètre à 40  $\text{cm}^3/\text{min}$ . L'hydrogène sert en même temps comme réactif sur la surface du catalyseur. Le mélange chimique réactif plus produits de la réaction est séparé et analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un détecteur à ionisation de flamme. L'analyse des données ainsi que l'intégration des pics chromatographiques sont informatisées, un ordinateur relié au chromatographe. Le CPG utilisé est un Shimadzu 2011 Plus, avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne chromatographique utilisée est équipée d'une colonne capillaire d'une longueur de 50 m. La durée d'une analyse

chromatographique est de l'ordre de 12 minutes. La CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être vaporisés sans se décomposer dans l'injecteur. La phase mobile est un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Cette dernière, placée dans un four, est un tube de faible section enroulé sur lui-même d'une longueur de plusieurs dizaines de mètres et contenant la phase stationnaire.

Les temps de rétention relatifs des différents hydrocarbures par rapport au toluène et les coefficients de sensibilité de Dietz [4] sont donnés dans le **Tableau I.3** suivant :

hydrocarbure	Coefficient de Dietz*Mi	Temps relatifs/tol
Méthane	15.52	0.152
Ethane	29.1	0.156
propane	43.12	0.164
isobutane	60.9	0.180
n-butane	63.22	0.187
Iso pentane	75.6	0.226
n-pentane	74.88	0.420
Méthyl-2-pentane	90.3	0.313
Méthyl-3-pentane	89.44	0.34
N-Hexane	88.58	0.370
Méthylcyclopentane	84.84	0.433
Benzène	87.36	0.497
Cyclohexane	84.84	0.527

**Tableau II.4** : Les temps relatifs des différents hydrocarbures par rapport au toluène et les coefficients de sensibilité de Dietz.

Le traitement d'un chromatogramme donne accès pour un composé donné (i) à sa surface  $S_i$ . La proportionnalité des surfaces est obtenue en affectant un coefficient  $D_i$  (coefficient de Dietz) à la masse molaire  $M_i$ . Ce facteur est le coefficient de sensibilité de Dietz et est propre à chaque hydrocarbure. Le nombre de moles  $n_i$  de chaque hydrocarbure est déterminé par la relation :

$$n_i = \frac{S_i}{M_i D_i}$$

### II.4.2. Conversion $\alpha$ (%) :

C'est le rapport entre la quantité du réactif transformée sur la quantité du réactif injectée initialement.

Soit la réaction de la formule de la conversion du MCP

$(MCP)^0 \rightarrow C_1 C_2 C_3 C_4 C_5 \Sigma C_6 (MCP)^t$  en moles

Bilan carbone

$$6 (MCP)^0 = C_1 + 2C_2 + 3C_3 + 4C_4 + 5C_5 + 6 \sum C_6 + 6 (MCP)^t$$

$$(MCP)^0 = \frac{C_1}{6} + \frac{C_2}{3} + \frac{C_3}{2} + \frac{2}{3}C_4 + \frac{5}{6}C_5 + \sum C_6 + (MCP)^t$$

$(MCP)^0 - (MCP)^t =$  ce qui a été transformé.

La conversion  $\frac{(MPC)^0 - (MCP)^t}{(MCP)^0} \cdot 100$

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^{i=6} (i/6) C_i}{C_6^t + \sum_{i=1}^{i=6} (i/6) C_i} \cdot 100 (\%)$$

avec  $C_i$  concentration molaire de l'hydrocarbure avec  $i$  atome de carbone.

En généralisant on a

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (i/n) C_i}{C_6^t + \sum_{i=1}^{i=n} (i/n) C_i} \cdot 100 (\%)$$

### II.4.3. Sélectivité S(%) :

La sélectivité (S) en un produit i est définie comme étant le rapport entre la quantité de ce produit et la quantité totale des produits de réaction obtenus.

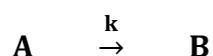
$$S_i = \frac{\frac{i}{n} C_i}{\sum_{i=1}^n \frac{i}{n} C_i} \cdot 100 (\%)$$

Où,  $C_i$  le pourcentage molaire du produit avec i atomes de carbone et  $C_n^0$  le pourcentage molaire en MCP (n=6) injecté

### II.4.5. Détermination des données cinétiques :

#### II.4.5.1. Élément de cinétique de réaction :

Considérons un élément de volume élémentaire dV du réacteur et supposons que la vitesse de réaction ne dépende que de la concentration du seul réactif A exprimée en moles/litre :



k : constante de vitesse de la réaction de conversion de A.

L'augmentation de la sélectivité en isomères s'accompagne donc d'un accroissement de la vitesse relative à l'isomérisation sur le catalyseur, par rapport a catalyseur « classique » de référence.

#### II.4.5.2. Calcule du flux de l'hydrocarbure :

Le flux de l'hydrocarbure pour la réaction est exprimé en **mole/s** :

$$F = \frac{V \cdot d}{M \cdot t}$$

V : volume de l'HC injecté.

d : masse volumique de l'HC ( $\text{g/cm}^3$ ).

M : masse molaire de l'HC (mole/g).

t : temps de passage de l'HC sur le catalyseur (s).

Dans nos conditions expérimentales, le volume de l'hydrocarbure (HC) injecté correspondant au Méthylcyclopentane (MCP), est de  $1 \mu\text{l}$  pour une durée de 1 minute. La masse molaire du MCP est de  $84.5 \text{g/mole}$  et la masse volumique du MCP est de  $0.748 \text{g/cm}^3$ .

$$F = (10^{-3} \cdot 0.748) / (84.5 \cdot 60)$$

$$F = 1.47 \cdot 10^{-7} \text{ mole/s}$$

#### II.4.5.3. Expression différentielle de la vitesse de réaction :

La définition de la vitesse de réaction n'a de signification effective que si l'on peut lier cette grandeur à une caractéristique propre du catalyseur, telle que la masse, la teneur en phase active ou l'accessibilité métallique.

La vitesse de réaction ( $V_{\text{réaction}}$ ) est exprimée sous forme différentielle lorsqu'elle peut être considérée comme uniforme en tout point du volume total V du catalyseur. **Les vitesses de réaction sont des vitesses spécifiques exprimées en nombre de moles transformées par seconde et par gramme de catalyseur.** Elles donnent une indication sur l'activité du catalyseur et elles dépendent de la température de réaction ainsi que des pressions partielles de l'hydrocarbure et du gaz porteur (hydrogène). Les conditions expérimentales sont alors telles que le taux de conversion du réactif est faible et l'épaisseur du lit catalytique limité.

$$V_{\text{réaction}} = \alpha \cdot F / m_{\text{catalyseur}}$$

F : le flux d'hydrocarbure (mole/s).

$m_c$  : masse de catalyseur (g).

$\alpha$  : la conversion (%).

La conversion est déterminée à partir du réactif et des produits de la réaction exprimés en moles.

En conséquence, on écrit :

$$V_{\text{spécifique}} = \alpha \cdot \frac{\text{mole réactif}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{sec}}$$

Dans notre cas le rapport  $F/m_c$  est constant. Ainsi que  $F = 1.4 \cdot 10^{-7}$  mole/s. et  $m_c = 0.2$  g. Donc on peut écrire

$$V_r = \alpha \cdot c^{te}$$

Nous calculerons aussi la vitesse de rotation ou « Turn Over Frequency - TOF » exprimées en :

$$\Gamma_{\text{rotation}} (\text{s}^{-1}) = \frac{\text{mole réactif transformé}}{\text{mole métal} \cdot \text{sec}}$$

La vitesse de rotation est une pseudo-fréquence de rotation. Elle rend compte du nombre de parcours réactionnels (ou de molécules de réactif converties) par site catalytique et par unité de temps pour une réaction à température, pression et composition de réactifs donnée.

#### II.4.5.4. Expression de l'énergie d'activation apparente :

La valeur expérimentale de l'énergie d'activation est déterminée à l'aide de l'équation d'Arrhénius

$$r = k P_{\text{HC}}^m P_{\text{H}_2}^n \quad (1)$$

Où  $P_{\text{HC}}$  et  $P_{\text{H}_2}$  désignent respectivement, la pression partielle en hydrocarbure et la pression partielle en hydrogène,  $m$  et  $n$  sont les ordres de réaction par rapport à chacun de ces réactifs et  $k$  est la constante de vitesse (ou constante d'Arrhénius).

L'équation d'Arrhénius nous permet alors de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$ . Nos expériences sont réalisées avec  $P_{\text{HC}} = \text{Cte}$  et  $P_{\text{H}_2} = \text{Cte}$ , donc le produit  $(P_{\text{HC}}^m P_{\text{H}_2}^n)$  est constant dans un domaine où seule la température varie. Nous pouvons écrire :

$$r = C^{te} \cdot k \quad (2)$$

Soit l'équation d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

A étant le facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence), T la température de réaction (en °K) et R la constante des gaz parfaits ( $R=1.9872 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et  $E_a$  l'énergie d'activation pour la réaction en phase homogène.

Cette équation (3) représente la variation de la constante de vitesse de la réaction, k, en fonction de l'évolution de la température de réaction.

Dans notre cas, en catalyse hétérogène, nous allons déterminer l'énergie d'activation apparente car toutes nos réactions ont lieu en phase adsorbée selon le schéma ci-dessous :

Soit  $A_{\text{ads}} + \text{site}_{\text{catalytique}} \rightleftharpoons A_{\text{ads}}$  étape d'adsorption.

Et en suite la réaction catalytique est la suivante :



Pour étape d'adsorption nous avons un équilibre avec la constante  $K_{\text{ads}}$ .

L'équation de vitesse est :  $r = k' [A_{\text{ads}}]$  où  $k'$  est la constante de vitesse.

$$K_{\text{ads}} = \frac{[A_{\text{ads}}]}{P_{\text{A gaz}} \cdot [\text{site libre}]} \Rightarrow [A_{\text{ads}}] = K_{\text{ads}} P_{\text{Agaz}} \cdot [\text{site libre}]$$

$$\text{D'où } r = k' K_{\text{ads}} P_{\text{Agaz}} \cdot [\text{site libre}] \quad (4).$$

Cette équation (4) diffère de l'équation (1) ou niveau du produit  $k' K_{\text{ads}}$ . La constante de vitesse  $k'$  obéit à l'équation d'Arrhenius.

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

La constante d'équilibre d'adsorption  $K_{\text{ads}}$  obéit à l'équation de van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_{\text{ads}}}{dT} = \frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT^2} \sim \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

Soit  $k^1 = k' K_{\text{ads}} \Rightarrow \frac{d \ln k^1}{dT} = \frac{d \ln k'}{dT} + \frac{d \ln K_{\text{ads}}}{dT} = \frac{d \ln r}{dT}$

$$\frac{d \ln k^1}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} = \frac{d \ln r}{dT} = \frac{E + \Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

La dépendance énergétique de la réaction sera donc

$$E_{\text{apparent}} = E + \Delta H_{\text{ads}}$$

Mais comme  $\Delta H_{\text{ads}} < 0$  donc  $E_{\text{apparent}} < E$ . Ceci explique pourquoi les réactions catalysées se réalisent plus rapidement que les réactions en phase homogène.

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie apparente d'activation pour la réaction de constante du MCP sur nos différents catalyseurs.

Soit 
$$k^1 = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Le tracé du graphe  $\ln k^1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$  correspond à une droite, dont la pente donne accès à l'énergie apparente d'activation, qui constitue un élément essentiel dans la comparaison des réactivités de nos systèmes catalytiques.

#### II.4.5.5. Effet de compensation

L'effet de compensation est observé, en catalyse homogène et hétérogène, lorsque les valeurs expérimentales du facteur pré-exponentiel  $A$  et de l'énergie apparente d'activation  $E_a$  obéissent à une relation linéaire simple, de type :  $\ln A = a E_a + b$ .

Cet effet est généralement observé, soit dans le cas d'une même réaction sur des catalyseurs différents, soit dans le cas d'un même catalyseur, pour des réactions différentes.

#### II.4.6. Les conditions expérimentale :

L'étude des propriétés catalytiques de ces matériaux sur la réaction d'hydrogénolyse du MCP a été réalisée en régime dynamique sous un flux d'hydrogène (débit= 40cm<sup>3</sup>/mn) dans un domaine de température de la réaction variant entre 200 et 500°C.

Avant le début des tests catalytiques, les catalyseurs étudiés subissent une réduction sous un flux d'hydrogène, ajusté par un débitmètre à 40cm<sup>3</sup>/mn, à différentes températures à savoir 350 ou 500°C (rampe de température 1°C/mn).

Nous allons maintenant présenter l'ensemble du dispositif expérimental et des techniques que nous avons utilisées pour caractériser les catalyseurs que nous venons de préparer. L'objet de cette partie est la description des procédures expérimentales qui ont permis de mener à bien la synthèse et de suivre l'évolution des performances catalytiques des nouveaux matériaux mésoporeux silicieux.

La théorie cinétique des gaz montre que la vitesse moyenne des molécules d'un gaz est égale à

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8k_B T}{\pi M}\right)^{1/2} \quad (1)$$

$k_B$  : Constante de Boltzmann est égale 1,38. 10<sup>-23</sup> J.K<sup>-1</sup>.

T : température °K.

m : masse d'une molécule (g).

N : Constante d'Avogadro =  $6,02 \cdot 10^{23}$  molécules/mole.

$k_B N = R$  est  $mN = M$ .

R : Constante de gaz parfait.

M : masse moléculaire (g)

Par ailleurs la vitesse de collision des molécules d'un gaz avec une surface représente le nombre de molécules frappant l'unité de surface par unité de temps [58].

Elle est donnée : 
$$\bar{V}_{\text{coll}} = \frac{1}{4} \bar{V} \cdot n \quad (2)$$

n : nombre de molécules par  $\text{cm}^3$ .

Cette équation de la théorie cinétique des gaz appliquée au phénomène d'effusion des jets moléculaires, est utilisable dans le cas des collisions de molécules de gaz avec une surface. En effet, les processus de diffusion mettent en jeu des collisions intermoléculaires et des chocs sur les parois, caractérisés par des relations analogues à celles des processus d'effusion. Le phénomène d'effusion est le passage des molécules de gaz au travers d'un orifice de très faible diamètre. La vitesse moyenne des molécules du jet ainsi constitué, dans la direction x est :

$$\bar{V}_x = \left( \frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \bar{V} \quad (3)$$

Si, au lieu d'un trou, on considère une air unité de la paroi, pour n molécules par  $\text{cm}^3$  en phase vapeur, le calcul montre que n/2 vont dans la direction de l'axe des x et le nombre de collisions par seconde correspond au nombre de molécules dans le volume défini par la section droite d'aire unité et par la longueur  $\bar{V}_x$ , d'où :

$$\bar{V}_{\text{coll}} = \frac{n}{2} \bar{V}_x = \frac{1}{4} \cdot \bar{V} \cdot n \quad (4)$$

$$= n \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} = n \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Si une molécule entre en collision avec une surface, elle s'adsorbe avec une probabilité  $\alpha$  et la vitesse d'adsorption  $V_{\text{ads}}$  est alors reliée à la vitesse de collision de la molécule de gaz avec la surface, selon :

$$V_{\text{ads}} = \alpha \bar{V}_{\text{coll}} = \alpha \frac{\bar{V}}{4} \cdot n \quad (6)$$

### ➤ Théorie de l'état de transition pour les réactions de surface

Les traitements des vitesses des réactions de surface par le « Conventional Transition – State Theory (CTST) » implique la connaissance des énergies d'activation et des fonctions de partition des espèces réactives et des complexes activés [59]

➤ **Vitesses de chimisorption :**

Le processus d'adsorption est une réaction biomoléculaire entre des sites de surface et des molécules gazeuses.



Supposons tout d'abord que le complexe activé  $[\text{Gaz-Surface}]^\ddagger$  soit localisé sur la surface

Soit :  $N_s$  : nombre de sites libres.

$N_g$  : nombre de molécules gazeuses.

$N^\ddagger$  : nombre de molécules dans l'état activé : 'complexes activés'.

La concentration seront donc  $C_s = N_s/S$ ,  $C_g = N_g/V$  et  $C^\ddagger = N^\ddagger/S$ . où  $V$  est le volume du gaz et  $S$  est la surface.

L'hypothèse usuelle de l'équilibre entre les complexes activés et les réactifs conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C^\ddagger}{C_g C_s} = \frac{q^\ddagger}{q_g q_s} e^{-\epsilon^\ddagger/k_B T} \quad (7)$$

$q^\ddagger$  et  $q_s$  : sont les fonctions de partition relative à l'unité de surface et  $q_g$  est relative à l'unité de volume.

$\epsilon^\ddagger$  : est l'énergie des complexes en référence aux réactifs, au zéro absolu, c'est donc l'énergie d'activation par molécule à cette température.

La fonction de partition  $q_g$  peut être factorisée en fonction de partition de translation, de rotation et de vibration.

La fonction de partition de transition (avec 3 degré de liberté) est :

$$\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

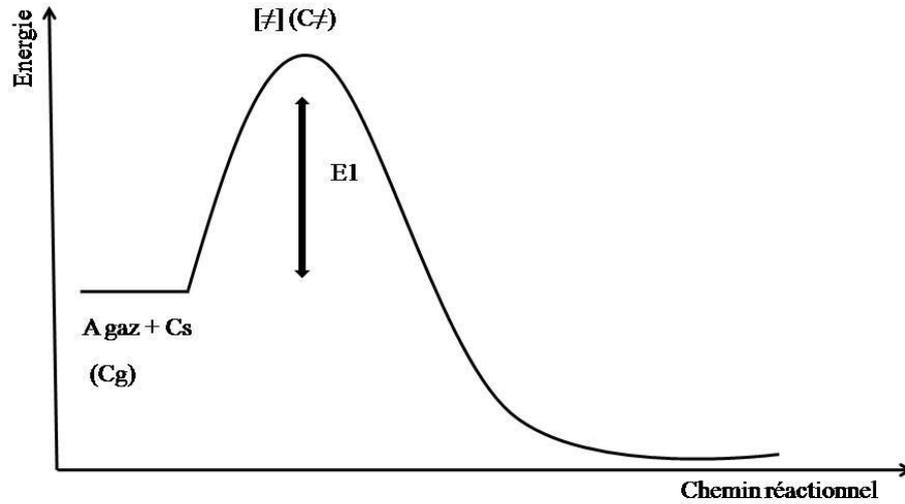
La fonction de partition de rotation (avec 2 degrés de liberté) est :

$$\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$$

La fonction de partition de vibration (avec 1 degré de liberté) est :

$$\frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}$$

( $I$  est le moment d'inertie et  $\sigma$  est le nombre de symétrie).



Si le complexe activé est localisé sur la surface, il n'a aucune motion de translation ni de rotation, mais il a différents modes de vibration. Un de ces facteurs vibrationnels, dans la fonction de partition correspond à une vibration très faible et peut être exprimée comme  $\frac{k_B T}{h\nu}$  où  $\nu$  est la fréquence de la vibration.

N.B. La fonction de partition pour la vibration est

$$\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

Quand  $\nu \rightarrow 0$  on a

$$\frac{1}{1 - (1 - h\nu/k_B T)} = \frac{kT}{h\nu}$$

Donc l'équation (7) se s'écrit :

$$\frac{C_{\ddagger}}{C_g C_s} = \frac{q_{\ddagger}^{k_B T/h\nu}}{q_g q_s} e^{-\epsilon_1/k_B T} \quad (8)$$

Où dans la fonction de partition  $q_{\ddagger}$  il manque la contribution d'un degré de liberté.

L'équation (8) se réarrange :

$$\nu C_{\ddagger} = C_g C_s \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_{\ddagger}}{q_g q_s} e^{-\epsilon_1/k_B T} \quad (9)$$

La fréquence  $\nu$  est la fréquence de vibration des complexes activés dans le degré de liberté correspondant à leur transformation en molécules adsorbées.

Le produit  $\nu C_{\ddagger}$  est la vitesse d'adsorption ( $C_{\ddagger}$  concentration des complexes activés et  $\nu$  fréquence de leur transformation).

$$V_{\text{ads}} = C_g C_s \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\neq}}{q_g q_s} e^{-\epsilon^1/k_B T} \quad (9)$$

$$V_{\text{ads}} = \frac{k_B T K^{\neq}}{h} C_g C_s \quad (9')$$

Où  $K^{\neq}$  est la constante d'équilibre entre le réactif et l'état de transition.

Evaluation des fonctions de partition dans le cas de la chimisorption.

- Il y a pas de facteurs de translation ni de rotation dans  $q_{\neq}$  et le reste, due aux vibrations peut être représenté par  $b_{\neq}$ .
- La fonction  $q_s$  est prise comme unité car les atomes de surface ont des vibrations très faibles
- $q_g$  peut s'écrire comme  $\frac{b_g (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$

$b_g$  représente les facteurs vibrationnels et rotationnels.

N.B. La fonction de partition de translation s'écrit :

$$\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

Par substitution de ces valeurs nous obtenons l'équation générale suivante

$$V_{\text{ads}} = C_g C_s \frac{k_B T}{h} \frac{b_{\neq}}{\left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}\right) b_g} e^{-\epsilon^1/k_B T} \quad (10)$$

**Maintenant, si les molécules ne sont pas localisées dans l'état adsorbé (cas de la physisorption)** et aussi très probablement dans l'état activé, dans ce cas l'équilibre entre l'état initial et l'état activé sera donné par la constante  $K_c$ .

$$K_c = \frac{C_{\neq}}{C_g} = \frac{q_{\neq}}{q_g} e^{-\epsilon^1/k_B T} \quad (11)$$

Dans ce cas la vitesse d'adsorption est

$$V_{\text{ads}} = C_g \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\neq}}{q_g} e^{-\epsilon^1/k_B T} \quad (12)$$

Dans le cas de la physisorption les complexes activés ont des facteurs de translation dans seulement 2 dimensions donc le rapport :

$$\frac{q_{\neq}}{q_g} \cdot \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \cdot \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

La vitesse d'adsorption devient :

$$V_{\text{ads}} = C_g \frac{k_B T}{h} \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} e^{-\epsilon^1/k_B T} \quad (13)$$

En remplaçant  $C_g kT$  par la pression  $P$  et si l'énergie d'activation est égale à zéro

On a

$$V_{\text{ads}} = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$

Equation classique d'Hertz-Knudsen pour le nombre de molécules gazeuses frappant une surface unité par unité de temps.

Calcul pour démontrer que les équations (5) et (9) se correspondent.

$$\text{Equation 5 : } \bar{v}_{\text{coll}} = n \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} = n \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2}$$

$$V_{\text{ads}}^2 = \frac{P^2}{(2\pi m k_B T)} \frac{N^2}{N^2} = \frac{P^2 N^2}{2\pi M R T}$$

$$V_{\text{ads}} = \frac{NP}{(2\pi M R T)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{avec} \quad P = n \frac{RT}{V}$$

$$V_{\text{ads}} \text{ (molec/sec)} = N \frac{n}{V} \frac{RT}{(2\pi M R T)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{V_{\text{ads}}}{N} = V'_{\text{ads}} \frac{\text{mole}}{s} \quad \text{et} \quad \frac{n}{V} = C \text{ (concentration).}$$

$$V'_{\text{ads}} = C \frac{RT}{(2\pi M R T)^{\frac{1}{2}}} \Rightarrow (V'_{\text{ads}})^2 = \frac{C^2 (RT)^2}{2\pi M R T}$$

$$\text{Donc } (V'_{\text{ads}})^2 = C^2 \frac{RT}{2\pi M} \Rightarrow V'_{\text{ads}} = C \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ (formule 5).}$$

$N$  : nombre d'Avogadro.

## II.5. Les tests catalytiques de méthanation du CO<sub>2</sub>

Nous allons étudier la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, réaction aussi appelée réaction de formage ou de méthanation. Cette réaction se produira sur un catalyseur. L'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ) d'une réaction catalysée est toujours plus faible que l'énergie d'activation d'une réaction non catalysée. Les réactions de contact qui ont lieu en catalyse hétérogène impliquent les atomes de surface des sites actifs. Entre 2 à 5 couches atomiques sont concernées en général (0,5 à 1,5 nm) lors des réactions.

Pour que la réaction catalytique ait lieu il faut que les réactifs soient adsorbés. Toute la réaction se passe en phase adsorbée. Nous parlerons assez souvent de taux de recouvrement

d'une surface, il est noté «  $\Theta$  » et qui est déterminé comme suit :  $x$  est la quantité adsorbée à une pression donnée et  $x_{\max}$  la quantité maximale que la surface peut adsorber.

$$\theta = \frac{x}{x_{\max}}$$

### Regardons maintenant la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>



C'est une réaction impliquant 8 électrons. En effet le C dans CO<sub>2</sub> est 4+ et C dans CH<sub>4</sub> est 4-.

A cette réaction s'ajoute les réactions parasites suivantes :

- La réaction de « water gas shift » et sa réaction inverse dépendent très fortement de la nature et de la morphologie du support utilisé.



- La réaction de « steam reforming » avec  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad \Delta H = 205,8 \text{ kJ/mol}$  (endo)

- La réaction de reformage à sec (600-800°C)



- Les réactions de dépôts de carbone :



et  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \quad (-\Delta H^\circ_{298} = 172,4 \text{ kJ mol}^{-1})$  Réaction de Boudouard

#### II.5.1. Conditions expérimentales

Nous utilisons le réacteur catalytique représenté au premier plan sur la Fig.II.10,11, 12 , en contre bas c'est le système analytique qui est un micro-GC. Il est composé de deux colonnes.

- Une colonne qui est un tamis moléculaire 5A, où le gaz vecteur est l'argon, et cette colonne sépare H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO
- Une colonne Poraplot U, où le gaz vecteur est l'hélium, et qui sépare CO<sub>2</sub> des hydrocarbures légers.



**Fig.II.10:** Le bâti catalytique et le système analytique



**Fig. II.11:** On voit l'arrière du bâti catalytique avec toutes les arrivées de gaz et les débitmètres massiques. Sur la gauche, de forme parallélépipédique, c'est le piège à effet Pelletier pour piéger l'eau. Devant, au premier plan c'est le micro-GC avec le système informatique



**Fig. II.12:** (Vue de Face) nous avons ouvert la porte du bâti catalytique et nous voyons au premier plan le four du réacteur. A droite nous avons un gazomètre pour mesurer le débit total des gaz lors des expériences.

Une expérience type se conduira comme ceci : on pèse une certaine quantité de catalyseur soit  $m_{\text{mg}}$ . On la place dans le réacteur en quartz. Un flux d'azote circule puis on procède à une activation du catalyseur en faisant passer de l'hydrogène, soit pur soit dilué dans l'azote, avec un débit total de 30 ml/min, et on monte progressivement la température, selon des programmes que nous avons établis jusqu'à 450°C par exemple. Ce catalyseur est activé pendant 2 à 3h puis on redescend la température toujours avec  $\text{H}_2$  jusqu'à la température ambiante.

Le mélange gazeux est préparé avec par exemple 40 ml/min  $\text{H}_2$ , 10 ml/min de  $\text{CO}_2$  et 50 ml/min d'azote. Le micro-GC est en état de prendre les premiers échantillons gazeux, l'expérience démarre. Elle sera réalisée en augmentant la température à une vitesse de 2°C/min par exemple jusqu'à 400°C.

Le système analytique va nous donner les quantités de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$  en fonction de la température.

Quand l'expérience est terminée on fait passer le mélange gazeux dans le by-pass afin de déterminer les compositions initiales des différents gaz c'est-à-dire,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$ .

Le dépouillement des résultats s'effectue comme suit.

L'indice « ° » signifie le temps initial et l'indice « t » le temps t

Le bilan carbone est le suivant :  $[\text{CO}_2]^\circ = [\text{CO}_2]^t + [\text{CO}]^t + [\text{CH}_4]^t + [\text{HC}]^t$

L'analyse nous montre qu'il n'y a pas d'hydrocarbures formés,  $[HC]^t = 0$

La conversion totale est donc :  $([CO_2]^\circ - [CO_2]^t) / [CO_2]^\circ \times 100$

Le rendement en  $CH_4$  est :  $[CH_4]^t / [CO_2]^\circ \times 100$

La sélectivité en  $CH_4$  est :  $[CH_4]^t / ([CO]^t + [CH_4]^t) \times 100$

Ensuite on détermine la vitesse de réaction, ou l'activité catalytique.

L'activité des catalyseurs va toujours dépendre du rapport =  $\frac{\text{nombre d'atomes en surface}}{\text{nombre d'atomes totaux}}$  ce rapport est lié à la dispersion de la phase active.

Ce rapport permet de comprendre le sens du nombre de « Turnover »

C'est le nombre de molécules transformées par seconde et par atome de surface (TOF : Turnover Frequency) a la dimension d'une fréquence ( $s^{-1}$ ).

On part de l'équation : la vitesse « r » = (conversion X Flux du réactif) / masse de catalyseur

Ensuite on exprime le flux du réactif en nombre de molécules par seconde arrivant sur le catalyseur et la masse de catalyseur peut aussi s'exprimer en nombre d'atomes de surface en connaissant la taille des particules actives. et ce calcul nous conduit à déterminer le TOF( $s^{-1}$ ).

## II.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons listé les différents produits chimiques utilisés, le protocole de préparation des échantillons, ainsi que les méthodes expérimentales de caractérisation.

### Référence bibliographiques

- [1] Techniques d'ingénieurs. Référence J1250 | Date de publication : 10 déc. 2004
- [2] Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure & App. Chem., Vol. 57, No. 4, pp. 603-619, 1985.
- [3] J.L. MARTIN (Armand George) "Traité des matériaux caractérisation expérimentale des matériaux. Numéro OCLC. 38548735
- [4] W. A. Dietz, J. Gas Chromatography 68 (1967).
- [5] J. Lin, Y. Lin, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 11514–11518.

**Chapitre III**  
**Réactivité de catalyseurs**  
**monométalliques**  
**mésoporeux à base de fer**

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre III nous avons synthétisé des systèmes catalytiques à base de fer supportés sur la matrice mésoporeuse du KIT-6, selon la voie hydrothermale ou par greffage.

Puis nous avons déterminé les paramètres cinétiques de la réaction de contact du méthylcyclopentane et nous avons regardé quelles sont les influences de la structure de ces catalyseurs sur la réactivité.

Voici le tableau récapitulatif des catalyseurs à base de Fe qui ont été étudiés dans la réaction de contact du méthylcyclopentane. Les synthèses de ces catalyseurs ainsi que leur conditionnement ont été développés dans le chapitre II.

Synthèses hydrothermales					
Notation	Catalyseur	Mode opératoires	Si/Fe	Fer en masse%	Notation de mode opératoire
Précurseur nitrate de fer« N: signifiant Nitrate »					
<b>Rapport Si/Fe=30</b>					
Rim001	30FeN/KIT-6	Si puis Fe après 2h mat :24h à 35°C.	30	1.7	Mode1
Rim002	30FeN/KIT-6	Crist :24h à100°C Fe puis Si après 2h mat :24h à 35°C.	30	1.7	Mode2
Rim003	30FeN/KIT-6	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	30	1.7	Mode3
Rim006	30FeN/KIT-6	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	30	1.7	Mode4
Rim008	30FeN/KIT-6	Crist :72h à100°C Si puis Fe après 10mn	30	1.7	Mode5
Rim014	30FeN/KIT-6	Crist :72h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à130°C	30	1.7	Mode6
<b>Rapport de Si/Fe =60</b>					
Rim010	60FeN/KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	60	0.9	Mode3
Rim013	60FeN/KIT-6	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à130°C	60	0.9	Mode6
<b>Rapport de Si/Fe =20</b>					

Rim004	20FeN/KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	20	2.5	Mode3
Rim005	30FeN/KIT-6	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn Mat : 24h à 35°C.	30	1.7	Mode4
Rim007	20FeN/KIT-6	Crist :72h à100°C Si puis Fe après 10mn Crist :72h à100°C	20	2.5	Mode5
Rapport de Si/Fe =10					
Rim0012	10FeN/KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	10	5.5	Mode3
Rim016	10FeN/KIT-6	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à130°C	10	5.5	Mode6
<b>Précurseur chlorure de Fer« C: signifiant chlorure »</b>					
Rim017	24FeC/KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	24	2.2	Mode3
Rim018	12FeC/KIT-6	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :24h à100°C	12	4.6	Mode3
<b>Précurseur acétylacétonate de Fer« A: signifiant acétylacétonate»</b>					
Rim019	40FeA/KIT-6	Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	40	1.4	Mode3
Rim020	20FeA/KIT-6	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	20	2.5	Mode3
Rim023	10FeA/KIT-6	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C.	10	5.5	Mode3
Rim051	8Fe/KIT-6 basique	Crist :24h à100°C Si puis Fe après 10mn mat :24h à 35°C. Crist :28h à100°C Ajouté de NH <sub>4</sub> OH	8	7	Milieu basique
<b>Synthèses par greffage « g : signifiant greffage »</b>					
Rim059	10Feg/KIT-6	greffage	10	8	greffage

**Tableau. III.1.** Présentation des méthodes de préparation des catalyseurs étudiés. **Notation :** cris : cristallisation. Mat : maturation

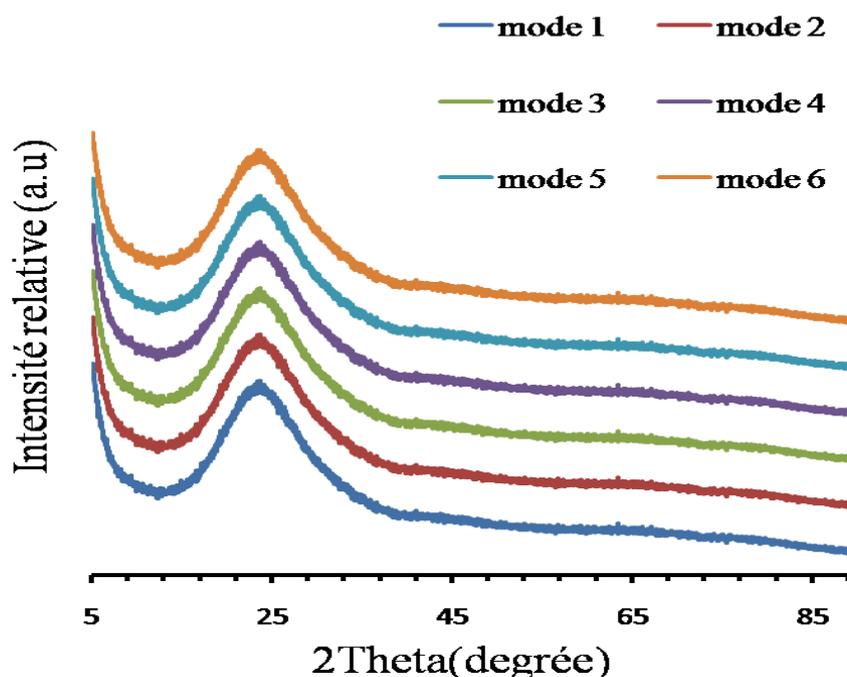
## III.2. Catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale

### III.2.1. Catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale avec le nitrate de fer comme précurseur d'ions de fer. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Fe-KIT-6

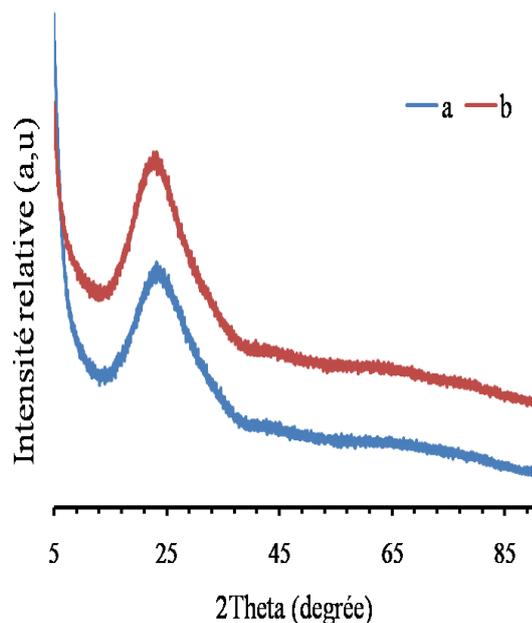
#### III.2.1.1. Diffraction des rayons X

##### a) En milieu acide « addition de l'acide chlorhydrique (HCl) dans la solution »

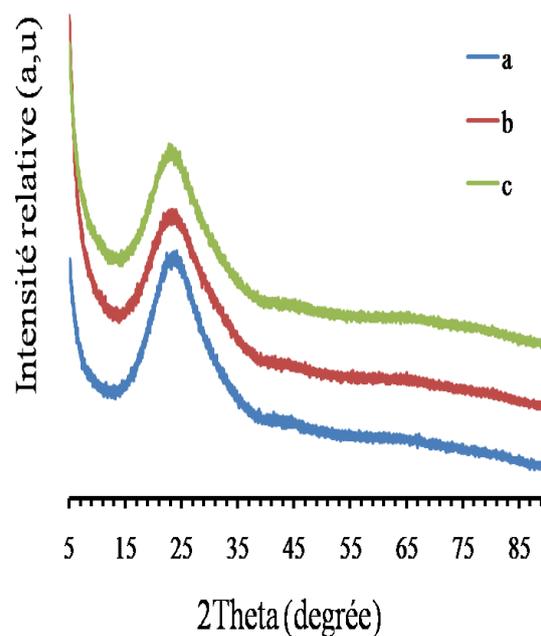
Les diffractogrammes pour les catalyseurs Fe-KIT-6, avec différent rapport de Si/Fe = 60, 30, 20 et 10 selon différentes conditions opératoires, sont présentés dans les Figures III. 1 à 4. On peut noter la présence d'une seule raie autour de  $2\theta = 23^\circ$  pour tous les catalyseurs, quelles que soient les conditions opératoires utilisés. Cette raie est attribuée à la silice amorphe  $\text{SiO}_2$ . Nous ne voyons pas des pics correspondant aux ions fer.



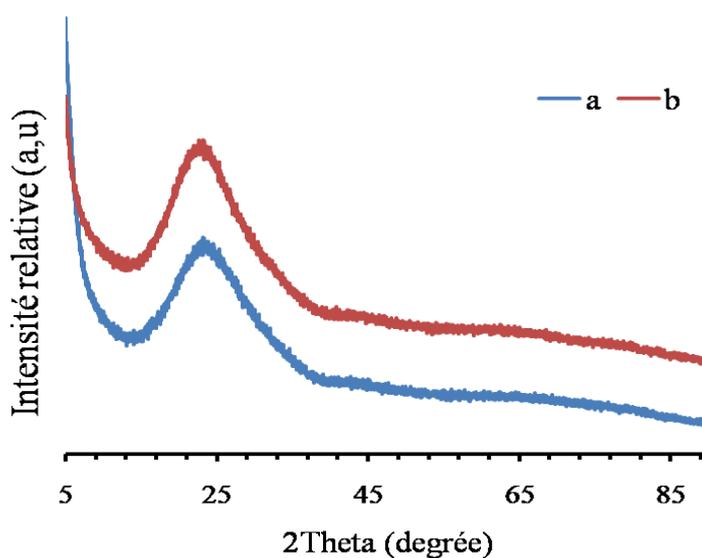
**Fig. III.1.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500 °C , **précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=30**, de Fe, **a) mode1** Si-Fe 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C) , **b) mode2** Fe-Si 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C) , **c) mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **d) mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **e) mode5** Si-Fe 10mn(cris 24 à 130°C). **f) mode6** 10 mn (Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).



**Fig. III.2.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur nitrate de Fe, Si/Fe = 60** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **b)** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).



**Fig.III.3.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=20** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **b)** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).



**Fig. III.4.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500°C, **précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=10** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **b)** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

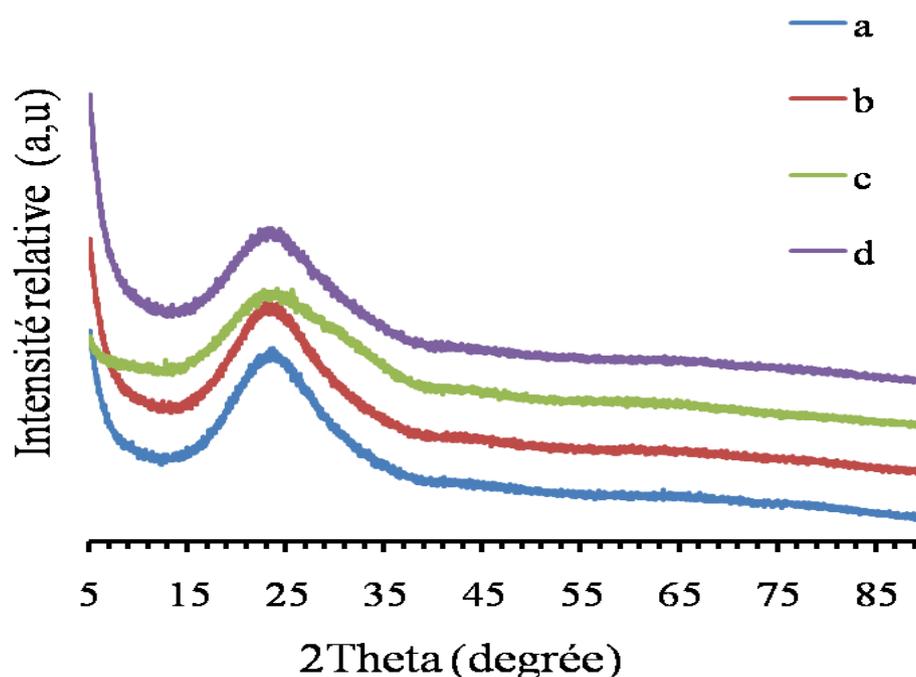
D'après ces résultats nous pensons que :

- soit la quantité de métal introduite est trop faible,
- soit le métal est hautement dispersé, de façon homogène sur le support.
- soit le Fe est localisé à l'intérieur de la matrice de silice KIT-6.

La technique de diffraction des rayons X n'est pas suffisamment sensible pour détecter la présence des oxydes de fer, c'est-à-dire que le diamètre des agrégats de fer est inférieur à la limite de la détection de l'appareil (soit  $< 5$  nm). Ces résultats sont cohérents avec d'autres déjà publiés. Par exemple, Qinghung Z et al. [1] ont étudié le catalyseur  $F_eO_x/SBA-15$  qui a été préparé par la technique d'imprégnation pour la réaction d'oxydation sélective du méthane. Les diffractogrammes sont obtenus en  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ . Ils ne présentent qu'un seul pic autour de  $2\theta = 22^\circ$  pour les catalyseurs de teneur de fer  $\leq 0.8\text{wt}\%$ . Ce pic est attribué à la matrice amorphe de SBA-15. Par ailleurs ils ont trouvé [2], d'après les analyses de diffraction des rayons X ( $2\theta = 10^\circ-80^\circ$ ), pour des échantillons de Fe-MCM41 préparés par la méthode hydrothermale (Si/Fe = 110), qu'une seule raie à  $22^\circ$ . Ce pic est attribué à la silice amorphe de MCM41. L'absence des pics caractéristiques de fer peut-être due à la faible quantité de fer. Kamal M.S. K et al. [3] ont étudié le catalyseur Fe-MCM41, synthétisé par la méthode hydrothermale, la préparation a été effectuée à l'aide de nitrate de fer. Par la technique de DRX, ils ont observé l'absence des pics qui caractérisent  $Fe_2O_3$  et ont noté la présence d'un seul pic attribué à la silice amorphe de la matrice MCM-41. Baoshan.L et al.[4] ont préparé les échantillons de Fe-MCM41 par la méthode hydrothermale. Ils n'ont trouvé aucun pic identifiable à la phase métallique de fer, ce qui suggère que le fer peut être dans le cadre du MCM-41 ou très bien dispersé sur la surface de MCM-41.

- **Influence du traitement thermique, de la réduction sous  $H_2$  et du test catalytique sur ces catalyseurs**

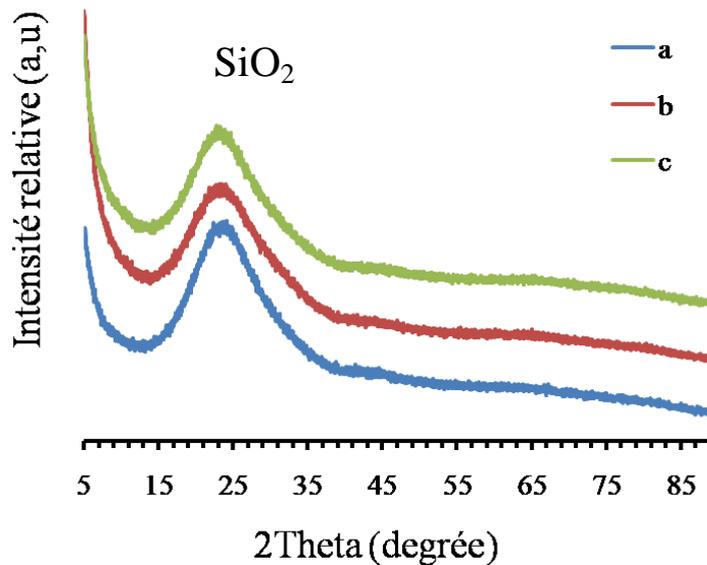
D'après la Figure III.5, nous avons constaté que les diffractogrammes des rayons X, pour les échantillons non calcinés, calcinés à  $500^\circ\text{C}$ , réduits à  $800^\circ\text{C}$  sous  $H_2$  et après le test catalytique, sont identiques et ne présentent qu'un seul pic autour de  $2\theta = 23^\circ$ . Ce pic est attribué à la silice amorphe de la matrice mésoporeuse. Il est d'ailleurs important de noter que le catalyseur Fe-KIT-6 traité sous les conditions suivantes : calcination sous air à  $500^\circ\text{C}$ , réduction sous  $H_2$  à  $800^\circ\text{C}$  et test catalytique, ne subit aucune modification structurale. Ceci montre que les sites issus des ions du fer sont bien localisés, stables et présentant une forte rétention dans la charpente mésoporeuse du KIT-6.



**Fig. III. 5.** Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Fe-KIT-6, précurseur de nitrate Fe: a) calciné à 500 °C, b) non calciné, c) réduit à 800°C, d) après test catalytique.

**b) En milieu basique « addition de  $\text{NH}_4\text{OH}$  »**

Les diffractogrammes des rayons X pour les échantillons Fe-KIT-6 non calcinés et calcinés, qui ont été synthétisés par la méthode hydrothermale en milieu basique sont présentés sur la Figure III 6. Ils ne montrent qu'un seul pic autour de  $2\theta = 23^\circ$ . Cette raie a été attribuée à la silice amorphe de la matrice KIT-6. Dans ce cas, la variation de pH de la solution ne provoque aucune modification sur la phase de la structure. On note toujours l'absence des pics des diffractions des rayons X dus au fer.

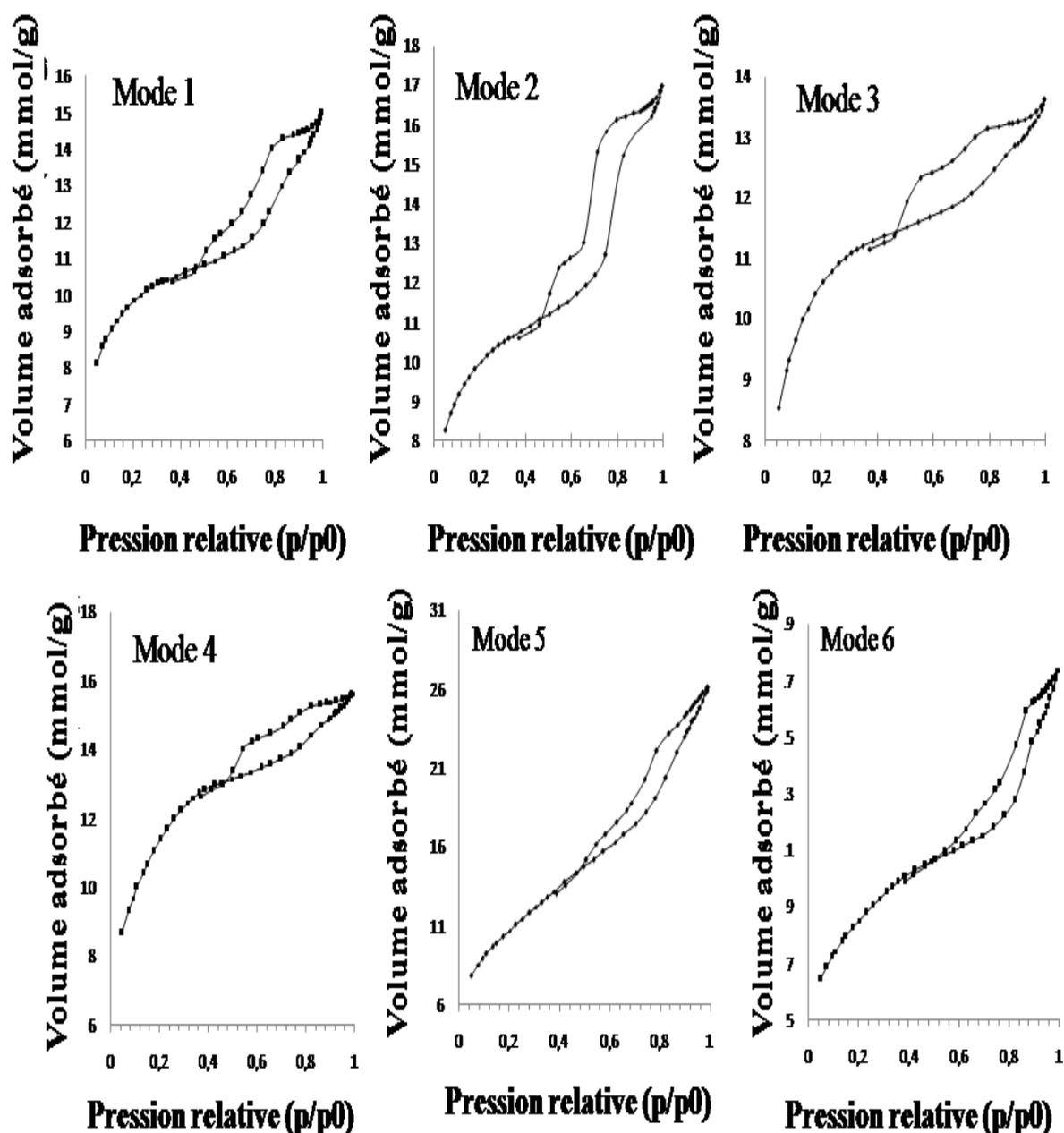


**Fig.III.6.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs Fe-KIT-6 préparés en milieu basique a) calcinés à 500 °C, b) non calcinés, c) extrait par l'éthanol, précurseur nitrate de Fe.

### III.2.1.2. Mesure d'adsorption- désorption d'azote

#### a) En milieu acide « addition de l'acide chlorhydrique (HCl) dans la solution »

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (-196°C), pour tous les catalyseurs Fe-KIT-6 qui ont été préparés par la méthode hydrothermale selon nos conditions de synthèse, présentent des hystérésis d'adsorption désorption. Elles peuvent être classées comme étant des isothermes de type IV selon la classification IUPAC, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les échantillons présentent une première condensation capillaire dans une gamme de pression relative  $p/p^0$  variant entre 0.5 - 1. La surface spécifique est mesurée selon la méthode BET.

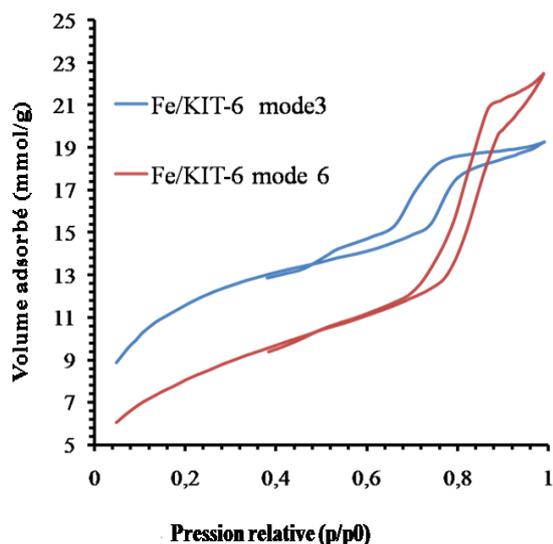


**Fig. III.7.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) des catalyseurs calcinés à  $500^{\circ}\text{C}$ , précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=30, a) **mode1** Si-Fe 2h (Mat 24h à  $25^{\circ}\text{C}$  et cris 24 à  $100^{\circ}\text{C}$ ), b) **mode2** Fe-Si 2h (Mat 24h à  $25^{\circ}\text{C}$  et cris 24 à  $100^{\circ}\text{C}$ ), c) **mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à  $35^{\circ}\text{C}$  et cris 24 à  $100^{\circ}\text{C}$ ), d) **mode4** Si-Fe 10mn (Mat 24h à  $35^{\circ}\text{C}$  et cris 72 à  $100^{\circ}\text{C}$ ), e) **mode5** Si-Fe 10mn (cris 24 à  $130^{\circ}\text{C}$ ), f) **mode6** 10 mn (Mat 24h à  $35^{\circ}\text{C}$  et cris 72 à  $130^{\circ}\text{C}$ ).

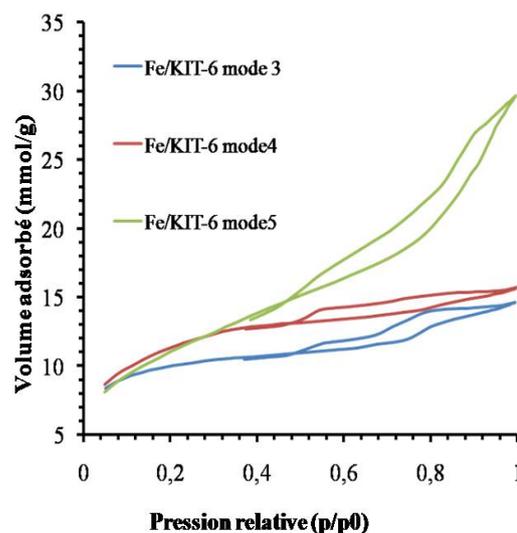
Les isothermes d'adsorption – désorption d'azote correspondant aux catalyseurs Fe-KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 30 (1.7% de Fe) qui ont été synthétisés selon différentes

conditions opératoires, en utilisant le précurseur  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , sont présentées sur la Figure III.7. Les caractéristiques texturales, telles que la surface spécifique, le diamètre des pores, le volume poreux total, sont rassemblées dans le Tableau III.2. Les isothermes correspondant aux catalyseurs de Fe-KIT-6 avec un rapport  $\text{Si}/\text{Fe} = 30$  sont de types IV avec une hystérésis de type H1. Le changement de la forme de cycle de l'hystérésis résulte de la forme des pores de formes et de leurs tailles différentes, avec deux populations de pores correspondant aux pores ouverts et bloqués [5]. Ainsi, les valeurs de pression relative  $< 0.2$  présente une absorption monocouche des molécules de gaz  $\text{N}_2$  sur les parois du catalyseur. Une adsorption multicouche se produit lorsqu'une monocouche de l'adsorbat recouvre déjà toute la surface disponible du catalyseur ceci pour des valeurs de pression relative  $p/p^\circ$  supérieure à 0.2. Ce point de  $p/p^\circ$  correspond au point d'inflexion; « le régime passe de monocouche à multicouche ». La forte augmentation de la pression relative de l'ordre de 0.5 - 1 provoque la condensation capillaire de  $\text{N}_2$  à l'intérieur des mésopores. Les Figures III.8., III.9., III.10, présentent les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de type IV correspondant aux catalyseurs Fe-KIT-6 avec les rapports suivants  $\text{Si}/\text{Fe} = 60, 20, 10$ , en employant  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . L'hystérésis est de forme H1 due à la présence de pores de tailles différentes. Les valeurs des pressions relatives comprises entre  $0.2 < p/p^\circ < 0.5$  présentent une adsorption multicouche avant la condensation capillaire de  $\text{N}_2$  dans les mésopores pour une valeur de la pression relative de  $p/p^\circ$  égale ou supérieure à 0.5. D'après nos résultats, les surfaces spécifiques BET, sont quasiment identiques pour les catalyseurs qui ont été préparés par le mode « 1, 2 et 3 ». Ces résultats montrent que la surface n'a pas été modifiée par le changement d'ordre et de durée entre l'addition du précurseur du métal et du précurseur de silice. Les analyses en BET des deux échantillons qui ont été préparés par les modes 4 et 5 montrent une augmentation de la surface spécifique ainsi que du volume et du diamètre des pores. L'augmentation de la durée de synthèse de 72 heures semble favoriser l'augmentation de la surface spécifique ainsi que du volume poreux et du diamètre des pores. Cette augmentation est due à la durée de synthèse pour achever le processus d'auto-organisation et de condensation de la matrice inorganique. Ces résultats ont permis de montrer que l'augmentation de la durée de la synthèse conduit à l'obtention de larges pores. Les résultats sont similaires pour le catalyseur Fe-KIT-6 avec un rapport de  $\text{Si}/\text{Fe} = 20$  synthétisé par les modes 3, 4 et 5 Figure III.9. A partir de travaux précédents on a constaté que l'augmentation de la durée du traitement de 11 h à 72 h de la deuxième étape de synthèse donne lieu à la formation de pores plus larges avec des parois plus fines [6,7] Kruk et al.[8], ont confirmé que la taille des mésopores de type SBA-15 peut être contrôlée par un choix judicieux de la température de synthèse. Ils ont

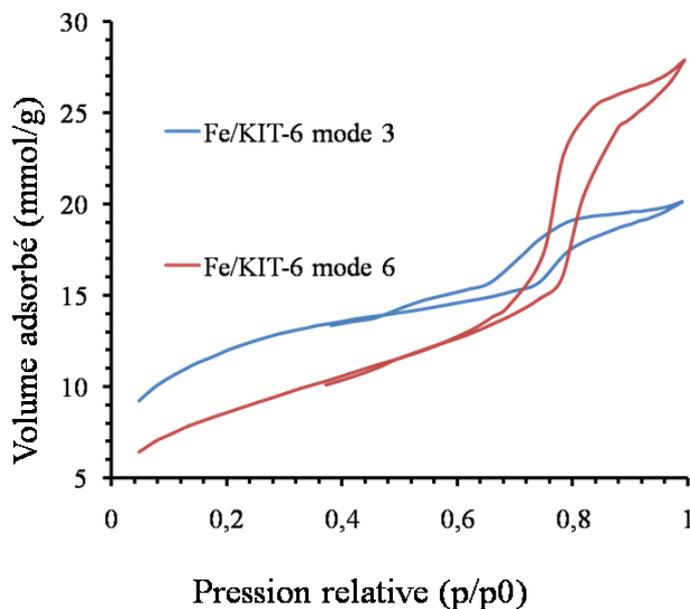
confirmé que l'augmentation de la durée de 1 ou 2 jours et de la température de synthèse de 80 à 90 ou 100°C, augmentent la taille des pores, le volume poreux total et diminuent l'épaisseur des parois du matériau. De plus A. Sayari et al. [9], ont montré que l'augmentation de la durée de 12 h à 120 h et de la température de réaction de 100 ou 120°C diminuent la surface spécifique, l'épaisseur des parois et le volume microporeux mais augmentent la taille des pores et le volume mésoporeux. Les mêmes auteurs ont remarqué par la suite, qu'un vieillissement à une température comprise entre 80 et 130°C va entraîner une augmentation de la taille des pores et une diminution de la surface spécifique, de l'épaisseur des parois et du volume microporeux du matériau. Ensuite, Sayari et al. [10] ont confirmé que l'augmentation de la température du vieillissement de 35 à 130°C augmente la taille des pores et le paramètre de maille  $a$  et diminue l'épaisseur des parois sur le matériau SBA-15. En revanche, la surface spécifique du catalyseur Fe-KIT-6 préparé par le mode 6 est inférieure aux autres surfaces des catalyseurs préparés par les modes « 1, 2, 3, 4 et 5 », avec un diamètre de pores plus large. Dans ce cas l'augmentation de la température de cristallisation semble favoriser la diminution de la surface spécifique en raison de la décomposition du surfactant. Ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation, la structure inorganique devient alors plus condensé, plus dense, et on observe une diminution de l'épaisseur des parois engendrant une augmentation du diamètre des pores [11]. Alors qu'aux faibles températures, la surface spécifique est très élevée. Des résultats similaires ont été obtenus pour les catalyseurs Fe-KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 60 et 10 synthétisés par les modes 3 et 6 (Figure III.8. et III.9). Cheng et al. [12], en jouant sur la température et la durée de synthèse, sont parvenus d'une part, à augmenter de façon significative le diamètre poreux moyen, d'autre part à augmenter l'épaisseur des murs, conférant ainsi aux matériaux une meilleure stabilité hydrothermale. L'épaisseur des parois dépend fortement de la température et de la durée de la synthèse. Blin et al. [13] ont montré que l'augmentation de la température de synthèse de 100 à 180°C élargie le diamètre des pores de 34 à 180 Å, diminue la surface spécifique de 1100 à 300 m<sup>2</sup>/g.



**Fig. III.8.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=60 **mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode 6** 10 mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).



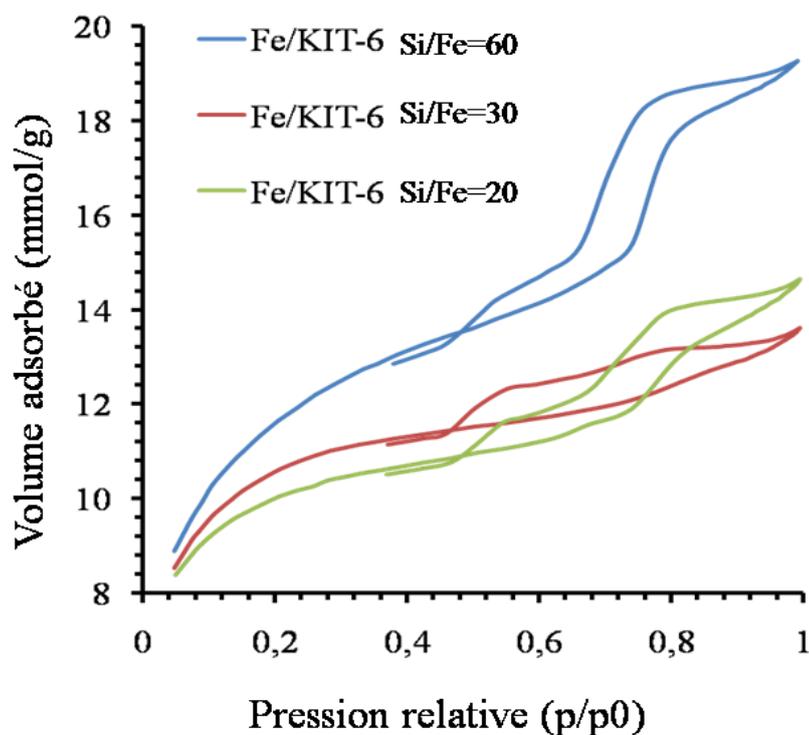
**Fig. III.9** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=20 **mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **mode6** 10 mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).



**Fig. III.10.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe=10. **mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode6** 10 mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 130°C).

**Tableau III.2.** Caractéristiques texturales des catalyseurs calcinés sous air à 500°C avec les rapports de Si/Fe =60, 30, 20, 10, synthétisés par différentes modes opératoires.

Catalyseur	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)
<b>Si/Fe = 30</b>			
30Fe-KIT-6 mode1	738	0,52	2,8
30Fe-KIT-6 mode2	750	0,59	3,1
30Fe-KIT-6 mode3	794	0,47	2,4
30Fe-KIT-6 mode4	847	0,77	3,2
30Fe-KIT-6 mode5	861	0,90	4,2
30Fe-KIT-6 mode6	674	0,60	3,6
<b>Si/Fe = 60</b>			
60Fe-KIT-6 mode3	896	0,50	3,5
60Fe-KIT-6 mode6	637	0,71	4,9
<b>Si/Fe = 20</b>			
20Fe-KIT-6 mode3	745	0,51	2,7
20Fe-KIT-6 mode5	886	1,20	4,6
20Fe-KIT-6 mode4	883.5	0,50	2,5
<b>Si/Fe = 10</b>			
10Fe-KIT-6 mode3	929	0,69	3,0
10Fe-KIT-6 mode6	683	0,91	5,6

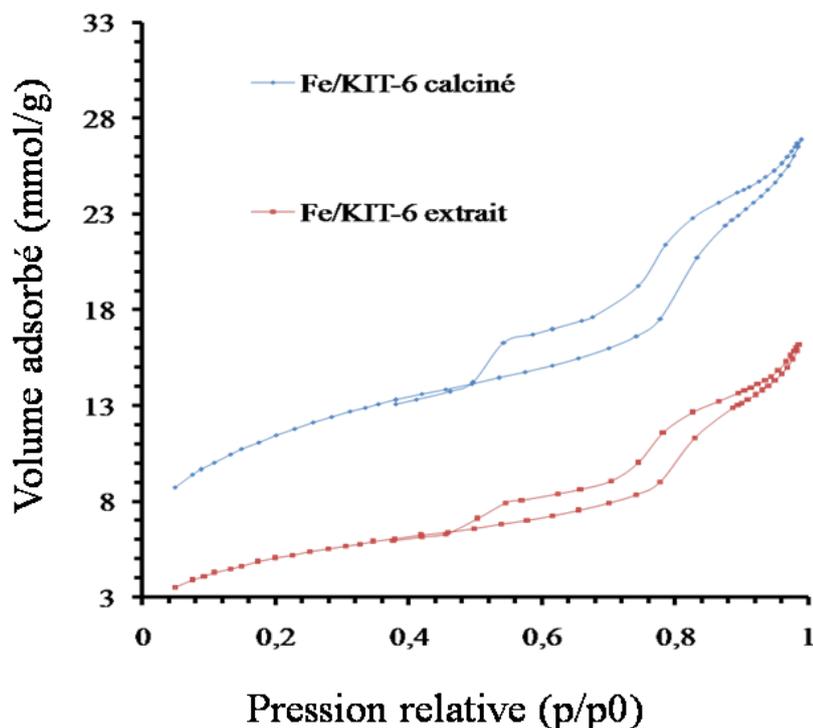


**Fig. III.11.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs calcinés à 500°C, précurseur nitrate de Fe, Si/Fe = 60, 30, 20. mode3 Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C).

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des catalyseurs Fe-KIT-6 avec différents rapports Si/Fe = 60, 30, 20 synthétisés sont présentées respectivement sur la Figure III.11. Les caractéristiques texturales des matériaux, déduites des isothermes, sont rassemblées dans le Tableau III.2. Les catalyseurs Fe-KIT-6 ne présentent plus une isotherme de type IV avec une hystérèse de type H1, mais présentent des isothermes avec deux marches de désorption qui résultent de la présence de pores obstrués par des nanoparticules de silice [5]. La première marche de désorption est relative aux mésopores ouverts (les mésopores partiellement obstrués par la silice) et la deuxième marche de désorption est due aux mésopores bloqués (les mésopores totalement obstrués par la silice). L'augmentation de la pression relative  $p/p^0$  de l'ordre de 0.5 à 1 conduit à la condensation capillaire de  $N_2$  à l'intérieur des mésopores. Il est clair que l'augmentation de la teneur en Fe pour les catalyseurs Fe-KIT-6 avec différents rapports conduit à la diminution de la surface spécifique ainsi que du volume poreux et du diamètre de pores. Ceci est probablement dû à l'existence de particules de fer sur la matrice mésoporeuse KIT-6 sous forme d'agrégats où le fer est incorporé à l'intérieur des mésopores de KIT-6.

**b) En milieu basique « addition de  $NH_4OH$  »**

Les deux isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant premièrement au catalyseur Fe-KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 8 (7% Fe) calciné à 500°C et deuxièmement pour le même catalyseur mais avec une extraction par l'éthanol, en utilisant le nitrate de Fe, sont présentées sur la Figure III.12. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de ces catalyseurs sont de type IV avec une hystérèse de type H1. Les hystérèses changent de forme probablement due à une modification anarchique de la morphologie des pores. Les valeurs de pression relative  $>0.5$  présente la condensation capillaire de gaz dans les mésopores.



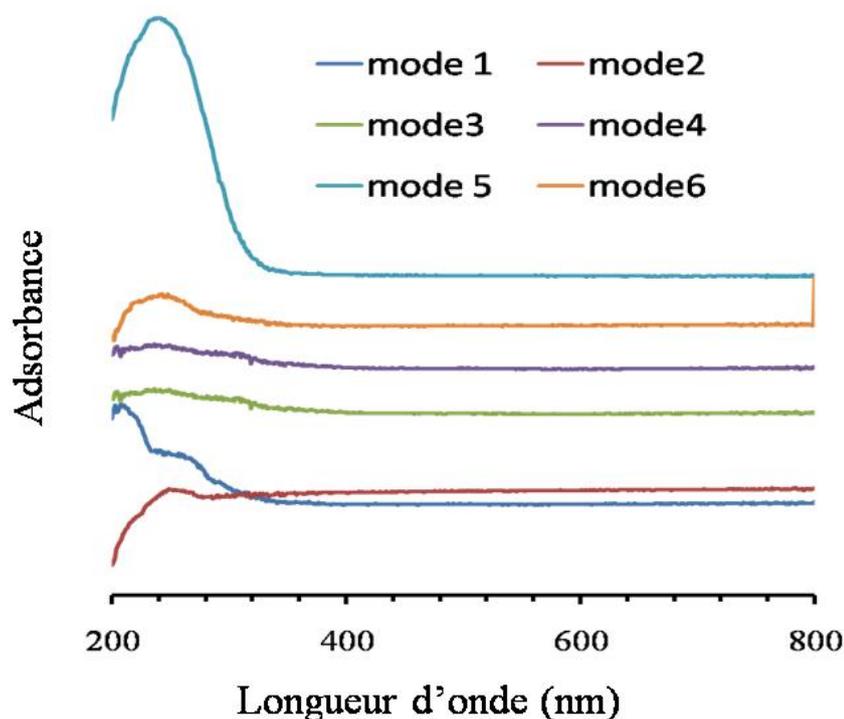
**Fig. III.12.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500°C ; Précurseur : nitrate de fer, milieu basique.

Nous constatons que la valeur de la surface spécifique BET pour le catalyseur calciné est de 899 m<sup>2</sup>/g et elle diminue à 410 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur « extrait ». Cela est dû au fait que le surfactant pluronic P123 n'a pas été éliminé par l'extraction à l'éthanol. La méthode d'extraction du tensioactif par l'éthanol donne lieu à une surface spécifique (S) et à un volume poreux total (V<sub>p</sub>) plus faibles que ceux de l'échantillon calciné. Ces diminutions "texturales" sont certainement dues à la présence du tensioactif et/ou des résidus carbonés au sein des pores du matériau.

### III.2.1.3. Spectroscopie d'UV-Vis

#### a) En milieu acide « addition de l'acide chlorhydrique (HCl) dans la solution »

Les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs Fe-KIT-6 sont caractérisés par des bandes comprises entre 200-300 nm et 300-400 nm pour nos différents catalyseurs ayant subi des changements opératoires lors de nos synthèses. Les spectres d'UV-Vis, pour les catalyseurs Fe-KIT-6 qui ont été préparés par différentes méthodes en employant le nitrate de Fer avec un rapport de Si/Fe = 30 (1.7% Fe), sont portés dans la Figure III.13.

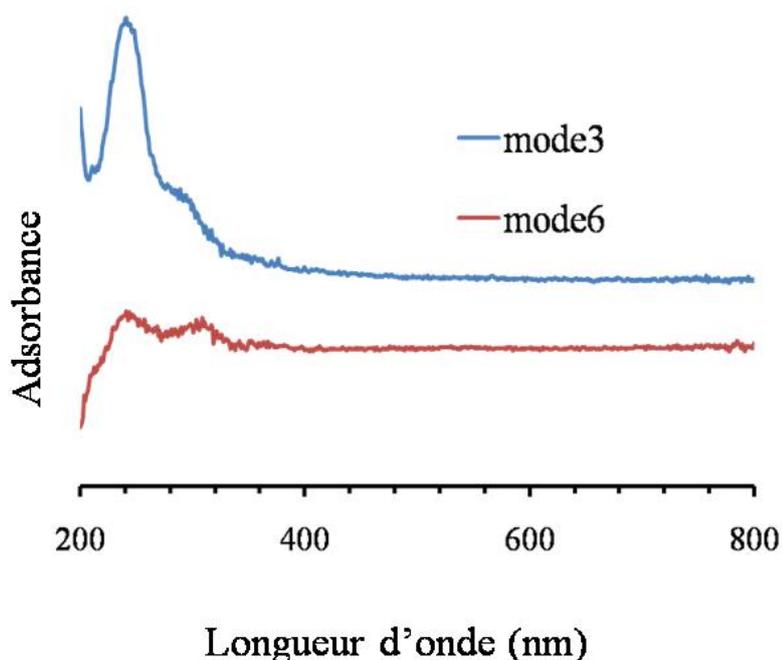


**Fig. III.13.** Spectre UV-Vis de catalyseurs calcinés à 500°C, **précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe=30, mode1** Si-Fe 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **mode2** Fe-Si 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode4** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **mode5** Si-Fe 10mn (cris 72 à 100°C), **mode6** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

Regardons maintenant les spectres d'absorption d'UV-Vis correspondant au catalyseur 30FeN-KIT-6 synthétisé selon le mode1. Ils présentent deux bandes d'absorption à 255 nm et 203nm, correspondant aux bandes de transfert de charge entre les ligands oxygène et les ions  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique ( $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ ). Par conséquent, cette bande montre la présence des atomes de fer dans le cadre du KIT-6 avec la formation de la liaison Fe-O-Si. Ying.L et al. [14] ont préparé des échantillons de Fe-SBA15 par la méthode hydrothermale directe en milieu acide. Les résultats obtenus avec ces échantillons montrent une très forte absorption dans la gamme de longueur d'onde entre 200 nm et 300 nm, centrée à environ 250 nm. Cette bande a été attribuée au transfert de charge des transitions  $t1 \rightarrow t2$  et  $t1 \rightarrow e$  entre les ions de fer et le ligand d'oxygène ; concernant le  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique inséré dans le cadre de SBA-15. Les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs synthétisés selon les modes 2, 3, 4, 5 et 6 présentent une large bande d'absorption comprise entre 200-350 nm avec un maximum centré à 235 nm qui correspond à l'énergie de transfert de charge  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$  entre les ligands d'oxygène et le  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique. K. Bachari et al. [15] ont

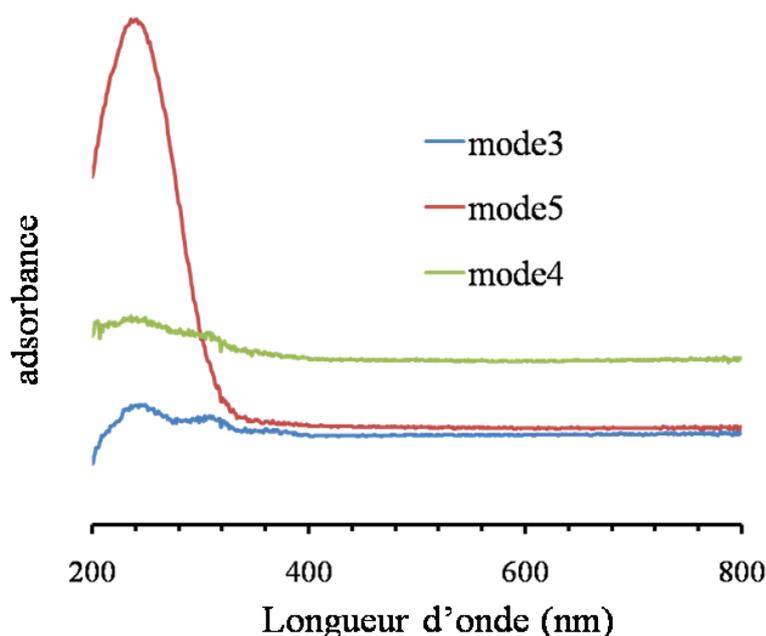
étudié les matériaux Fe/SBA15, avec différents rapports Si/Fe = 100, 60,15, synthétisés par la méthode hydrothermale. Les spectres d'absorption montrent deux bandes à 230 nm et 245 nm qui correspondent au transfert de charge entre les ligands d'oxygène et  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique. Nous voyons clairement que l'intensité du spectre d'UV-Vis pour le catalyseur 30FeN/KIT-6 préparé selon le mode 5, est la plus intense par rapport aux autres spectres Figure III.13.

La figure III.14 présente les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs FeN-KIT-6 avec un rapport de Si/Fe = 60 synthétisés selon les modes 3 et 6. Deux bandes d'absorption ont été détectées à 235 nm et 290 nm. La bande à 235 nm est attribuée à la formation de la liaison Fe-O-Si avec la présence d'atomes de fer en sites tétraédriques dans la matrice mésoporeuse KIT-6 et la bande d'absorption à 297 nm est due à la présence de  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique avec l'apparition de petits amas oligomériques de  $Fe_mO_n$ . Haddoum et al. [16] ont étudié Fe/TUD-1 préparés par la méthode hydrothermale avec le rapport Si/Fe égal à 85, 65 et 45, utilisés pour la réaction de conversion du méthylcyclopentane. Les spectres d'UV-Vis montrent, pour les échantillons Fe/TUD-1 (Si/Fe=85 et 65), des bandes entre 200-300 centrées à 235 nm, correspondant à la formation de la liaison Fe-O-Si et qui mettent en évidence la présence des atomes de fer en coordination tétraédrique dans le cadre de TUD-1.



**Fig. III.14.** Spectre UV-Vis de catalyseurs calcinés à 500°C, **précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe=60, mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode6** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

Les échantillons Fe/TUD-1 avec le rapport  $\text{Si/Fe} = 45$  présentent des bandes à 255 nm, 290 nm et 320 nm. La bande à 255 nm indique la présence d'un transfert de charge  $\mathbf{d}_{\Pi}\text{-}p_{\Pi}$  entre les atomes de « Fe » et de « O » dans le cadre du TUD-1. La bande de transition  $\mathbf{d-d}$  à 290 nm indique la présence de Fer en sites octaédriques et la bande à 320nm est attribuée à  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique avec la formation de petits amas oligomériques  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ .

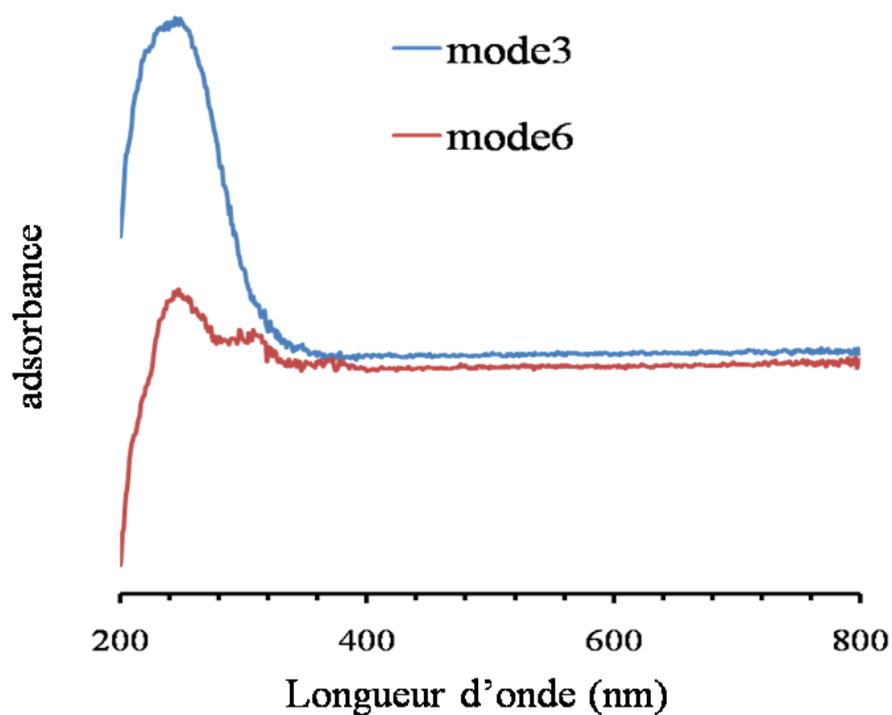


**Fig.III.15.** Spectre UV-Vis de catalyseurs calcinés à 500 °C, **précurseur nitrate de Fe, rapport  $\text{Si/Fe}=20$ , mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode4** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **mode5** Si-Fe 10mn( cris 72 à 100°C).

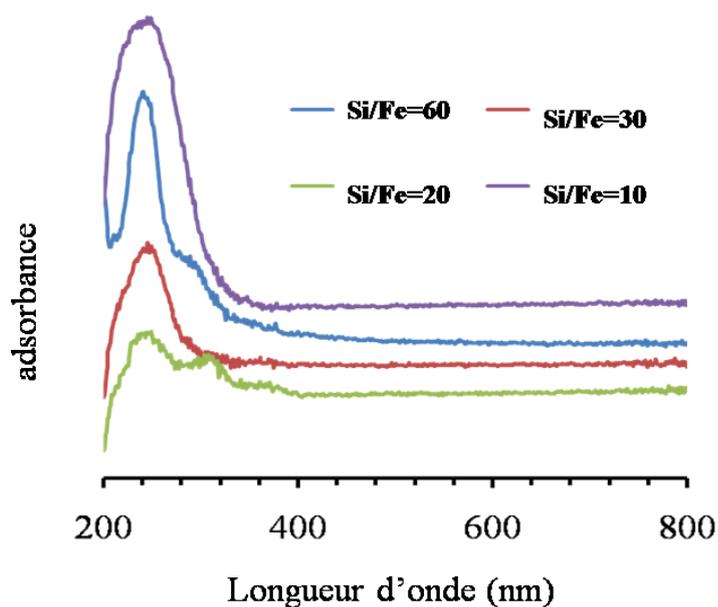
Dans la Figure III.15, sont illustrés les spectres d'absorption d'UV-Vis pour le catalyseur 20FeN-KIT-6 synthétisés selon le mode 3, 4 et 5. Ces spectres montrent que le fer est caractérisé par deux bandes d'absorption à 290 nm et 235 nm pour le catalyseur 20FeN-KIT-6 synthétisé selon les modes 3 et 4. La bande à 235 nm correspond aux bandes de transfert de charge entre les ligands d'oxygène et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination tétraédrique ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ). Par conséquent, cette bande montre la présence des atomes de fer dans le cadre du KIT-6 avec la formation de la liaison Fe-O-Si. La bande à 290 nm correspond aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique avec l'apparition de petites particules de  $\text{Fe}_m\text{O}_n$ . Boualoued et al. [17] ont étudié le Fe-KIT-6 préparé par la méthode solide-solide et qui a été testé dans la réaction de la conversion du MCP. Pour l'échantillon à 0.3% Fe-KIT-6, une large bande

d'absorption centrée à 270 nm est observée. Cette bande explique le transfert de charge des transitions  $t1 \rightarrow t2$  et  $t1 \rightarrow e$  indiquant la présence de  $Fe^{3+}$  isolé, bien dispersé, en coordination tétraédrique dans la matrice de KIT-6. Les bandes entre 300-400 nm et 400-500 nm montrent la présence de petites particules de Fer en géométrie octaédrique. Nous avons constaté que l'intensité du signal pour le catalyseur 20Fe-KIT-6, synthétisé selon le mode 5, est plus élevée que celle des catalyseurs synthétisés par les modes 3 et 4. L'augmentation de l'intensité du signal a été observée avec notre catalyseur, 30Fe-KIT-6, synthétisé par le même mode 5. Ceci est dû à la présence d'une plus grande quantité de fer. Nous en concluons que cette méthode de préparation a maintenu les ions de fer accessibles par rapport aux autres méthodes préparatoires.

Les analyses de spectroscopie d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs Fe-KIT-6 avec un rapport de Si/Fe = 10 synthétisés par le mode 3 et 6, sont regroupées dans la Figure III.16. Le catalyseur 10Fe-KIT-6, synthétisé selon les modes 3, est caractérisé par une large bande centrée à 235 nm qui correspond à l'énergie de transfert de charge  $d_{\Pi}-p_{\Pi}$  entre les ligands d'oxygène et le  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique. Deux bandes d'absorption à 235 nm et 300 nm ont été détectées, pour le catalyseur avec le rapport Si/Fe = 20. La bande à 235 nm est attribuée à la formation de la liaison Fe-O-Si avec la présence d'atomes de Fer en sites tétraédriques dans la matrice mésoporeuse KIT-6 et la bande d'absorption à 300 nm est due à la présence de  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique avec l'apparition des agrégats de  $Fe_mO_n$ .



**Fig.III.16.** Spectre UV-Vis de catalyseurs calcinés à 500°C, précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe=10, **mode3** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode6** Si-Fe 10mn(Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).



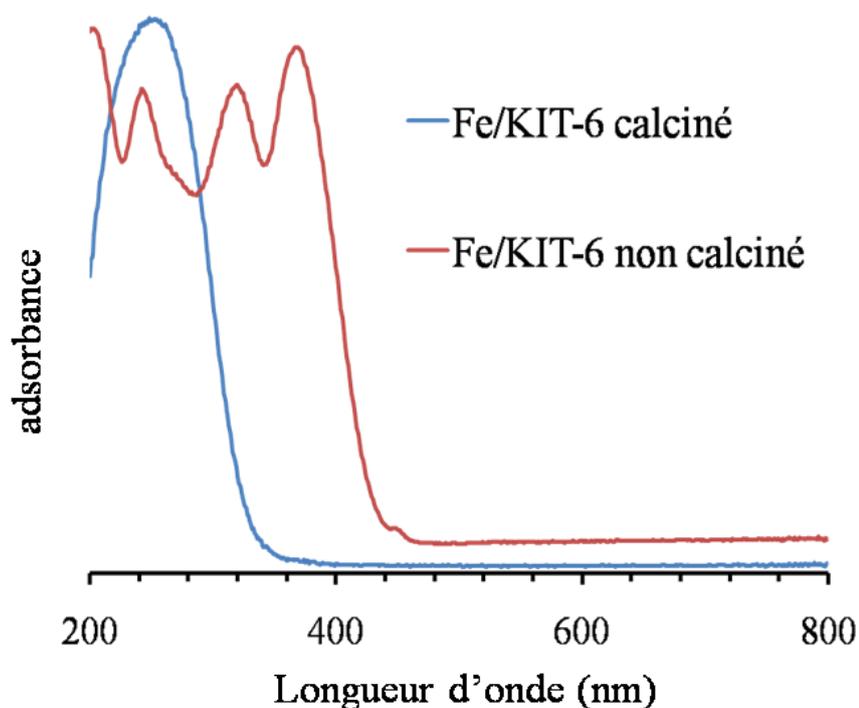
**Fig. III.17.** Spectre UV-Vis de catalyseurs FeN-KIT-6 calcinés à 500°C, précurseur nitrate de Fe, rapport Si/Fe = 60, 30, 20, 10.

Dans la Figure III.17, les spectres d'absorption pour les catalyseurs FeN/KIT-6 en utilisant le nitrate de fer avec différents rapports Si/Fe = 60, 30, 20, 10, présentent une large bande entre 200-320 nm. Les Fe-KIT-6 avec les rapports Si/Fe=10 et 30 sont caractérisés par un maximum d'absorption à 235 nm qui correspond à l'énergie de transfert de charge  $d_{\pi-p\pi}$  entre les ligands d'oxygène et le  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique. Deux bandes d'absorption ont été détectées pour les catalyseurs avec les rapports Si/Fe = 20- 60, l'une à 235 nm et l'autre à 297 nm. La bande à 235 nm est attribuée à la formation de la liaison Fe-O-Si avec la présence d'atomes de Fer en sites tétraédriques dans la matrice mésoporeuse KIT-6 et la bande d'absorption à 297 nm est due à la présence de  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique avec l'apparition de petits amas oligomériques de  $Fe_mO_n$  [18,19]. Nous avons constaté que l'augmentation de l'intensité de signal d'UV-Vis est due à l'augmentation de la teneur en fer dans la matrice KIT-6.

#### b) En milieu basique « addition de $NH_4OH$ »

Les spectres d'absorption UV-Vis du Fe-KIT-6 sont représentés dans la Figure III.18, nous avons employé le nitrate de fer avec un rapport de Si/Fe = 8 (7% Fe). Le catalyseur a été synthétisé par la méthode hydrothermale effectuée en milieu basique, puis calciné à 500°C, ou non calciné. L'échantillon non calciné est caractérisé par 3 pics d'absorption à 240 nm, 312 nm et 351 nm. Pour l'échantillon calciné à 500°C il est caractérisé par une large bande centrée à 240 nm. La bande d'absorption à 240 nm correspond au transfert de charge entre les ligands d'oxygène et l'ion isolé  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique. La bande à 312 nm montre la présence de fer isolé, bien dispersé en sites octaédriques dans le cadre du KIT-6. Le pic à 351 nm est attribué à  $Fe^{3+}$  en géométrie octaédrique avec l'apparition de particules cristallines de  $Fe_xO_y$ . Il est d'ailleurs important de constater que l'effet du traitement thermique agit sur l'état de la coordination de  $Fe^{3+}$  de sorte qu'il perd la coordination octaédrique de  $Fe^{3+}$  avec la disparition des particules cristallines de  $Fe_xO_y$  et maintien la coordination tétraédrique de  $Fe^{3+}$ . En générale, en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase bien ordonnée. En milieu basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'entités plus volumineuses. D'après les travaux de Baoshan. L et al [4]., des échantillons de Fe/MCM41 ont été préparé par la méthode hydrothermale en milieu basique. Les résultats obtenus à partir de ces échantillons montrent une très forte absorption dans la gamme de longueur d'onde entre 200-300 nm centrée vers 256 nm, correspondant à la faible énergie de

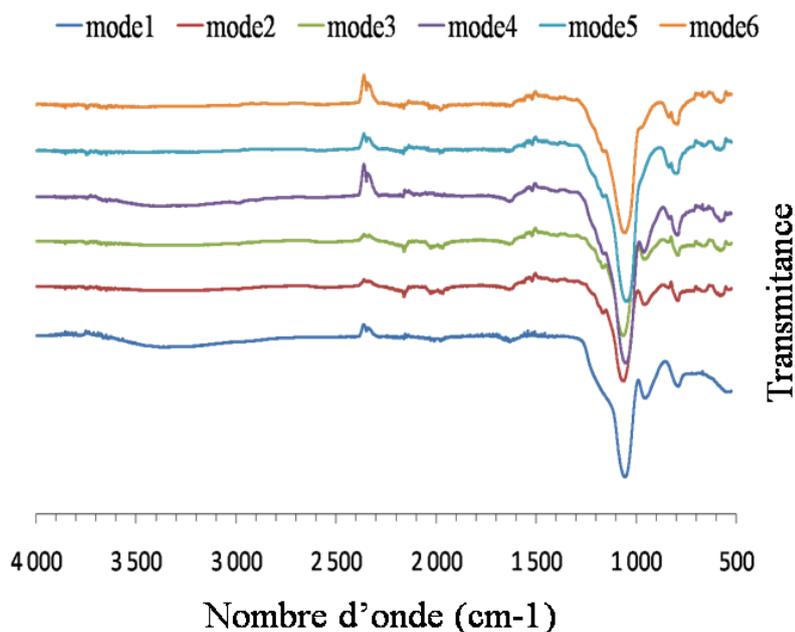
transfert de charge entre les ligands d'oxygène tétraédrique et les ions de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ). Les bandes d'absorption indiquent que la coordination tétraédrique des atomes de fer est dominante dans la matrice de MCM-41. Une autre bande large, entre 360 et 530 nm a été détectée, qui correspond à l'espèce « fer » en coordination octaédrique. Cela peut être dû à la formation des nano-cristaux de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



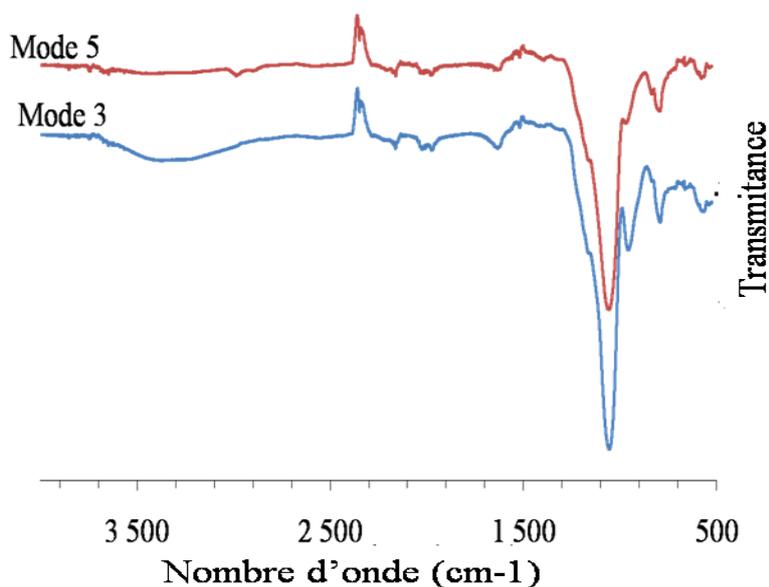
**Fig.III.18.** Spectre UV-Vis de catalyseur Fe/KIT-6 en milieu basique calciné et non calciné, précurseur nitrate de Fe.

#### III.2.1.4. La spectroscopie infrarouge

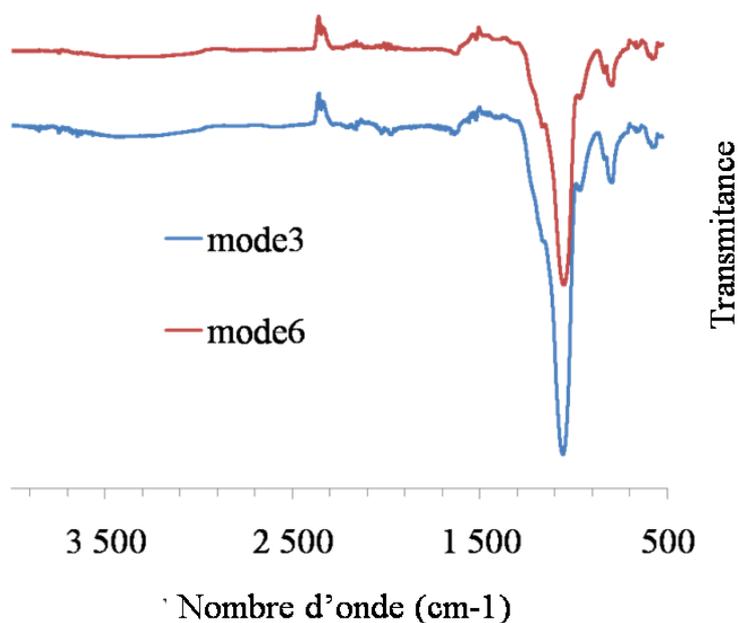
Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre les atomes au sein d'une molécule. Pour chaque catalyseur à base de fer sur le support mésoporeux KIT-6, quel que soit le mode opératoire appliqué, les analyses en infrarouge montrent des bandes de vibration à  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$  et à  $971\text{ cm}^{-1}$ , qui sont portés dans les Figures III.19 – III.21.



**Fig. III.19.** Spectre d'IR de catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur Fe de nitrate, rapport Si/Fe=30, **a) mode1** Si-Fe 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **b) mode2** Fe-Si 2h (Mat 24h à 25°C et cris 24 à 100°C), **c) mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **d) mode4** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 72 à 100°C), **e) mode5** Si-Fe 10mn (cris 72 à 100°C), **mode 6** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).



**Fig. III.20.** Spectre d'IR de catalyseurs calcinés à 500 °C, précurseur Fe de nitrate, rapport Si/Fe=20, **mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode5** Si-Fe 10mn (cris 72 à 100°C).



**Fig. III.21.** Spectre d'IR de catalyseurs calcinés à 500°C, **précurseur Fe de nitrate, rapport Si/Fe=10, mode3** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 100°C), **mode 6** Si-Fe 10mn (Mat 24h à 35°C et cris 24 à 130°C).

Les positions des bandes de vibration obtenues dans notre cas sont voisines de celle déterminées dans la littérature. Kamal M.S. K, et al. [3] ont étudié le spectre d'IR pour le fer supporté sur le support mésoporeux MCM-41 synthétisé par la méthode hydrothermale. La préparation a été effectuée avec du nitrate de fer. Les spectres d'IR ont indiqué une bande à  $1093\text{ cm}^{-1}$  et une bande faible à  $809\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1093\text{ cm}^{-1}$  est affectée à (Si-O-Si) asymétrique et la bande à  $806\text{ cm}^{-1}$  à (Si-O-Si) symétrique. Les spectres indiquent d'autres bandes qui sont caractéristiques des matériaux MCM41. Par ailleurs Baoshan. L et al. [4] ont préparé des échantillons de Fe/MCM41 par la méthode hydrothermale. Les bandes d'IR pour les échantillons Fe/MCM41 ont été trouvées à environ  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent à la vibration de valence de TO4 (T=Fe ou Si). Le changement de la fréquence de vibration a montré que les hétéroatomes sont incorporés dans le cadre de MCM41 en formant la liaison M-O-Si. Qi.Qi et al. [20] ont travaillé sur les échantillons  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{SBA15}$  avec des quantités en fer, de respectivement 0.1, 0.3, 0.5, 0.8 et 1wt% pour 1g de SBA-15. Le spectre d'IR pour le silicate mésoporeux SBA-15 indique une bande à  $805\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la fréquence de vibration de la liaison Si-O-Si symétrique et la bande à  $1096\text{ cm}^{-1}$  indique la fréquence de vibration de la liaison Si-O-Si asymétrique. La bande IR qui est observée à

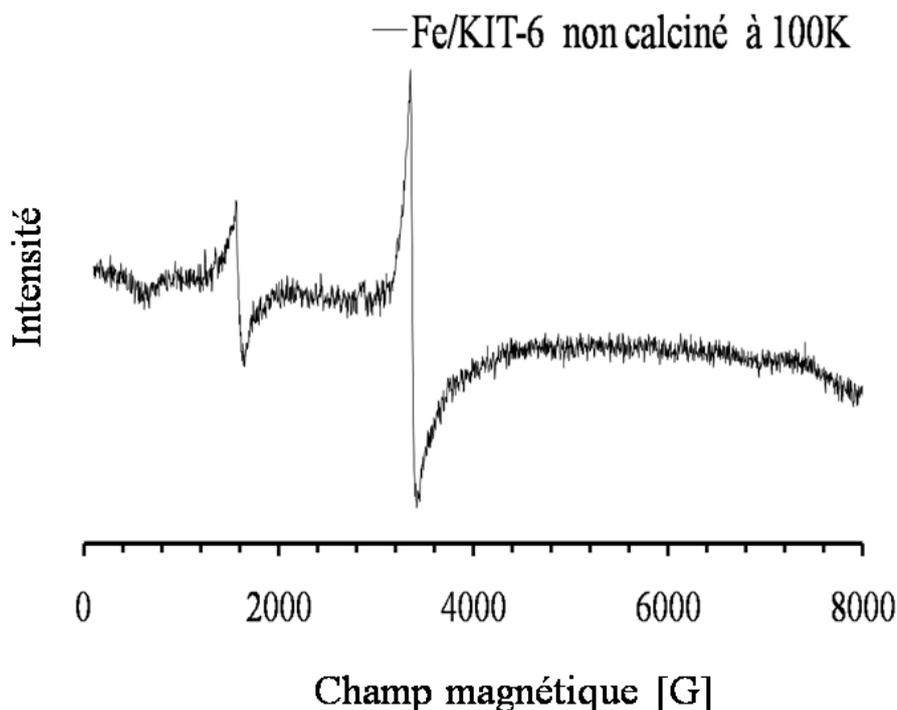
1380  $\text{cm}^{-1}$  confirme la présence de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  dans le cadre SBA-15. Pour la bande à  $971\text{cm}^{-1}$  elle correspond probablement la formation de deux modes de vibration des liaisons Si-O-H et Si-O-Fe avec la présence des ions de fer en coordination tétraédrique dans la charpente silicique [18, 21,22]. Dans notre cas, il apparait, d'après les résultats obtenus, que le Fe est incorporé dans la matrice silicate KIT-6 avec la formation de la liaison Fe-O-Si. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'UV-Vis.

### III.2.1.5. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La spectroscopie RPE est une autre technique utilisée pour la détection d'insertion des atomes de Fe dans la matrice mésoporeuse KIT-6. Les spectres de RPE, pour les échantillons préparés en milieu acide ou basique, calcinés ou non calcinés, sont présentés ci- dessous :

#### a) En Milieu acide

Dans la Figure III.22 on peut noter que la signature « RPE », réalisée à 100K, a été détectée à  $g = 4.4$  et  $g = 2.01$  pour l'échantillon non calciné de Fe/KIT-6 avec le rapport Si/Fe=14 (7% Fe). Le signal situé à  $g = 4$  est dû aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  isolés en coordination tétraédrique et le signal à  $g = 2$  a été attribué à des espèces de  $\text{Fe}^{3+}$  en géométrie octaédrique avec la présence de petites particules de  $\text{Fe}_m\text{O}_n$ . La caractérisation par la technique RPE du fer a été largement étudiée. Athmane. B et al.,[17] ont observé un signal de RPE pour le catalyseur Fe-KIT-6 à  $g = 4.3$  correspondant à  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique et à  $g = 2.1$  correspondant à  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique .



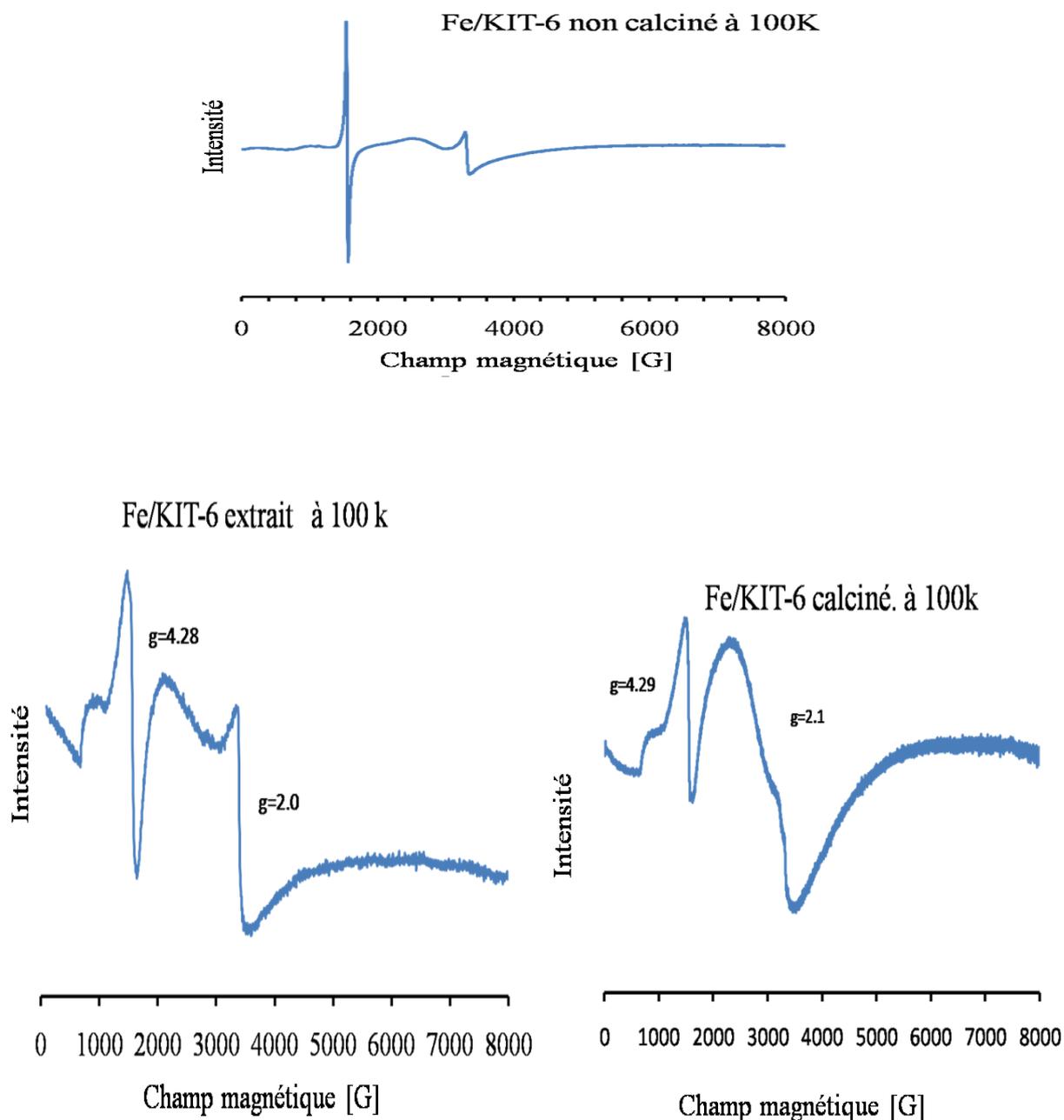
**Fig. III.22.** Spectre RPE à 100K pour le catalyseur Fe/KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 14 sans traitement thermique préparé en milieu acide.

Qinghong Z et al. [1] ont noté que le fer supporté sur le SBA-15 peut être caractérisé par RPE. Le signal à  $g = 4.3$  est affecté aux sites isolés de  $Fe^{3+}$  dans la coordination tétraédrique et la signature « RPE » à  $g = 2.0$  est attribuée aux sites isolés de  $Fe^{3+}$  avec une haute symétrie ou en raison d'existence d'amas de  $Fe_mO_n$ . M.Santhosh Kumar et al. [23] ont noté que ces signatures de RPE montrent la coordination tétraédrique des sites isolés de  $Fe^{3+}$  supportés sur les zéolites. Ces signatures apparaissent à  $g = 4$ . En revanche, les sites isolés de  $Fe^{3+}$ , à haute symétrie, sont détectés à  $g = 2$ . Nous avons observé l'absence de signal RPE pour l'échantillon traité thermiquement. Ce résultat nous amène à supposer que l'effet de la température conduit à la perte des ions fer.

#### b) En Milieu basique

La Figure III.23 présente l'évolution du signal RPE de l'échantillon Fe-KIT-6 qui a été synthétisé par le procédé hydrothermale en milieu basique. Cette analyse a été faite à température ambiante, 300 K et à basse température, 100 K. La signature RPE à 300 K a été observée à  $g = 4$  et  $g = 2$  pour l'échantillon non calciné. Après abaissement de la température jusqu'à 100 K, le signal présente deux raies à  $g = 4$  et  $g = 2$ . L'intensité des signaux obtenus à basse température, 100K, est plus importante que celle obtenue à température ambiante,

300K. Ce phénomène est en accord avec la loi de Curie. L'intensité du signal RPE est proportionnelle à l'inverse de la température ( $1/T$ ). Après l'extraction du pluronic par l'éthanol, le signal RPE réalisé à 100K a été détecté pour  $g = 4$  et  $g = 2$  et aussi pour l'échantillon après le traitement thermique à  $500^{\circ}\text{C}$ , la signature RPE est apparue à  $g = 4$  et  $g = 2$ .



**Fig.III.23.** L'évolution du signal RPE de l'échantillon Fe-KIT-6 qui a été synthétisé par le procédé hydrothermale en milieu basique. Analyse RPE faite à température ambiante 300K et à basse température 100K.

Nous avons constaté que la forme du signal RPE a été changée après l'effet de l'extraction et du traitement thermique sur le catalyseur ; mais les valeurs de  $g$  restent identiques. Les signatures obtenues par la technique de RPE pour le catalyseur synthétisé en milieu basique ont permis de montrer qu'à  $g = 4$  ceci correspond aux ions isolés  $Fe^{3+}$  en sites tétraédriques et qu'à  $g = 2$  ceci correspond aux ions isolés  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique. Ces résultats de RPE sur le Fe-KIT-6 sont cohérents avec d'autres travaux déjà publiés et concernant le fer supporté sur MCM-41 [24] et MCM48 [25] et sur les zéolites [26].

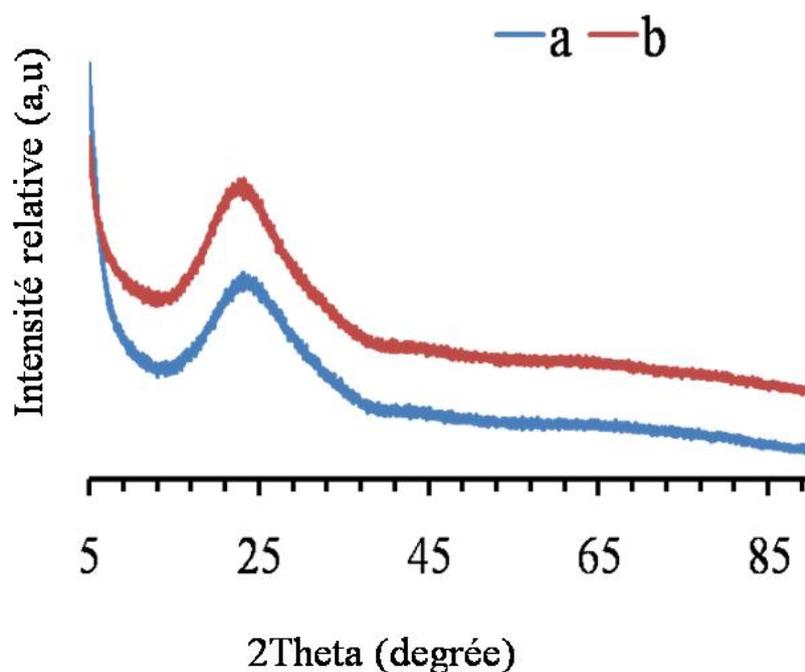
### III.2.2. Catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale avec le *chlorure de fer* comme précurseur d'ions de fer. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Fe-KIT-6

#### III.2.2.1. Diffraction des rayons X

Soient les diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs à base de fer supporté sur la matrice silicique de KIT-6, nous avons employé le précurseur chlorure de fer avec des rapports Si/Fe = 20-10, qui ont été synthétisés par la méthode hydrothermale et qui sont présentés sur la Figure III.24. Ils ne montrent qu'un seul pic autour de  $2\theta = 23^\circ$ . Cette raie a été attribuée à la silice amorphe de la matrice KIT-6, on constate aussi l'absence des pics de diffraction des rayons X correspondant aux ions fer, ce que nous avons aussi observé avec les catalyseurs de Fe-KIT-6 synthétisés avec le précurseur nitrate de fer.

Les hypothèses proposées pour expliquer cette observation sont :

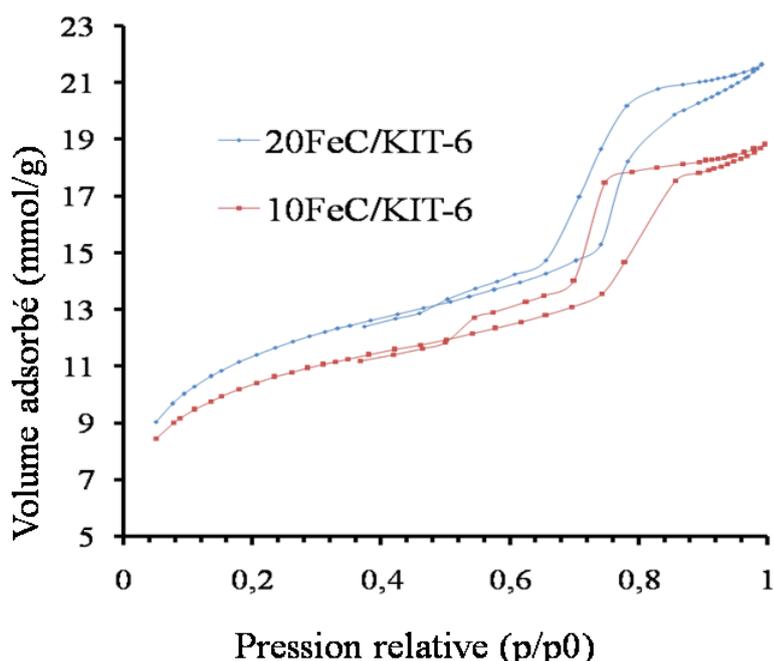
- soit la quantité de métal introduite est très faible,
- soit le métal est hautement dispersé, de façon homogène sur le support.
- soit le Fe est localisé à l'intérieur de la matrice de silice KIT-6.



**Fig.III.24.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs calcinés à 500°C, précurseur chlorure de fer, a) rap Si/Fe= 20, b) rap Si/Fe=10.

### III.2.2.2. Mesure d'adsorption-désorption d'azote

La Figure III.25, présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux catalyseurs FeC-KIT-6 avec les rapports suivant Si/Fe = 10-20, en employant le chlorure de fer. Les isothermes d'adsorption-désorption sont de types IV avec une hystérésis de type H1. Le cycle hystérésis montre la présence de deux formes de pores correspondant aux pores ouverts et bloqués. La condensation capillaire a commencé à des valeurs de pression relatives de  $p/p_0 \geq 0.5$ . La valeur de la surface spécifique ainsi que le volume des pores diminuent lorsque la teneur en fer augmente. Nous constatons que la valeur de la surface spécifique BET diminue également, de 865 m<sup>2</sup>/g qui correspond au catalyseur avec le rapport Si/Fe = 20 (2.5% Fe) à 784 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur avec le rapport Si/Fe=10 (5.5% Fe). Le volume poreux diminue également, de 0,7 cm<sup>3</sup>/g pour le 20FeC/KIT-6 à 0,5 cm<sup>3</sup>/g pour le 10FeC-KIT-6, indiquant l'incorporation de fer dans les mésopores de la charpente KIT-6. La décroissance de la surface spécifique ainsi que du volume poreux est probablement dû soit à l'existence de particules de fer dans la matrice mésoporeuse KIT-6 sous forme d'agrégats soit que le fer est incorporé à l'intérieur des mésopores de KIT-6.



**Fig. III.25.** Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs calcinés à 500°C ; précurseur Chlorure de fer.

### III.2.2.3. Spectroscopie d'UV-Vis

Les spectres d'absorption pour les catalyseurs FeC-KIT-6 en utilisant le précurseur chlorure de fer avec différents rapports Si/Fe = 10-20 (5.5% Fe-2.5% Fe), sont illustrés dans la Figure III.26. Les spectres présentent trois bandes d'absorption entre à 235 nm, 297 nm et 355 nm. La bande d'absorption à 235 nm correspond à l'énergie de transfert de charge  $d_{II}-p_{II}$  entre les ligands d'oxygène et le  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique. Les deux bandes d'absorption à 297 nm et 355 nm sont dues à la présence de  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique avec l'apparition des agrégats d'oxydes de fer dans la charpente KIT-6 [18].

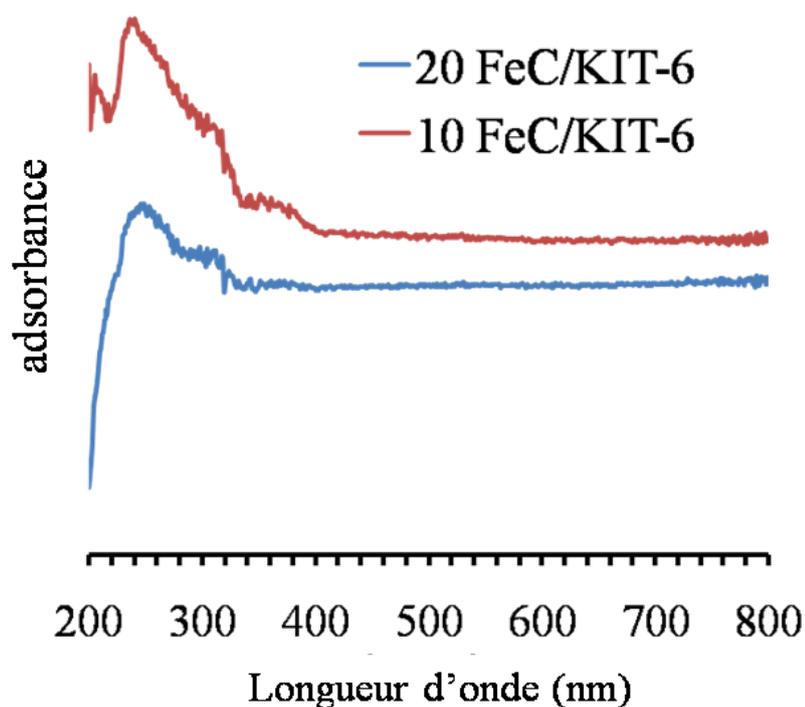


Fig. III.26. Spectre UV-Vis de catalyseurs FeC-KIT-6 calcinés à 500°C, précurseur **chlorure de fer**.

#### III.2.2.4. La spectroscopie infrarouge

Les spectres d'IR pour les catalyseurs de FeC-KIT-6, préparés avec le chlorure de fer selon les rapports de Si/Fe=20-10, sont présentés dans la Figure III 27.

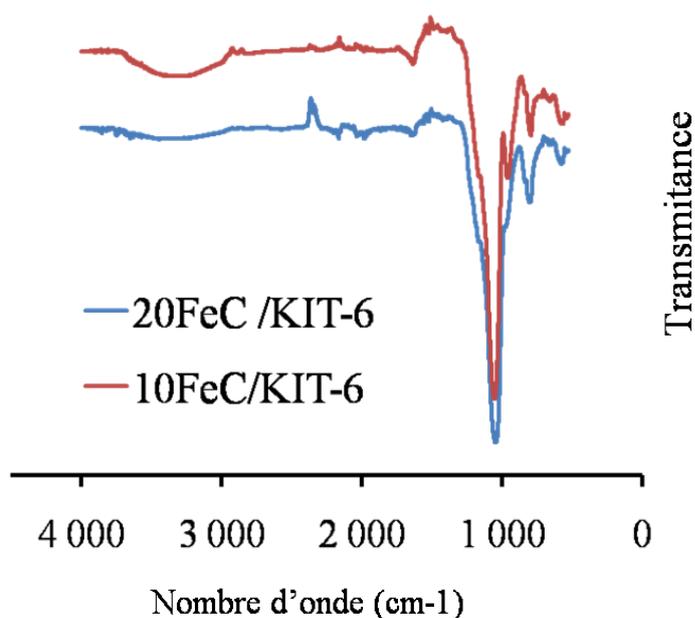


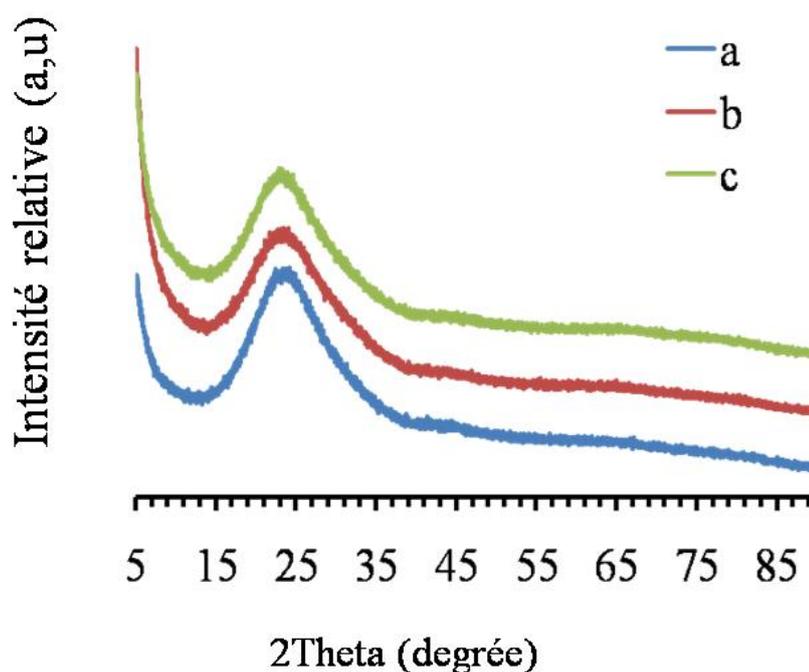
Fig. III.27. Spectre d'IR de catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500°C. Précurseur Chlorure de fer.

Les spectres montrent des bandes de vibration à  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$  et à  $971\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1045\text{ cm}^{-1}$  est affectée à (Si-O-Si) asymétrique et la bande à  $806\text{ cm}^{-1}$  à (Si-O-Si) symétrique. Pour la bande de vibration à  $971\text{ cm}^{-1}$  est due probablement à la liaison qui correspond probablement à la formation de deux modes de vibration des liaisons Si-O-H et Si-O-Fe. Ces résultats ont confirmé la présence des ions de fer dans le support mésoporeux KIT-6.

### III.2.3. Catalyseurs obtenus par synthèse hydrothermale avec l'acétylacétonate de fer comme précurseur d'ions de fer. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Fe-KIT-6

#### III.2.3.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X pour les échantillons Fe-KIT-6 calcinés, qui ont été synthétisés par la méthode hydrothermale, en employant le précurseur d'acétylacétonate de fer avec les rapports de Si/Fe = 40, 20, 10, sont présentés sur la Figure III.28. Ils ne montrent qu'un seul pic autour de  $2\theta = 23^\circ$ . On note toujours l'absence des pics de diffraction des rayons X dus au fer.

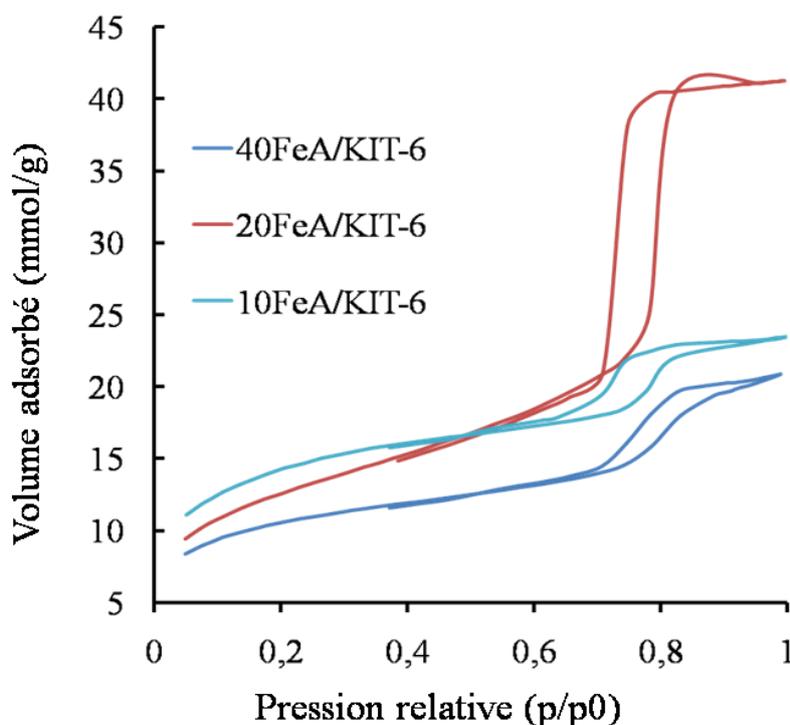


**Fig. III.28.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à  $500^\circ\text{C}$ , a) 40FeA-KIT-6 b) 20FeA-KIT-6, c) 10FeA-KIT-6, précurseur **acétylacétonate de fer**.

### III.2.3.2. Mesure d'adsorption-désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), pour tous les catalyseurs Fe-KIT-6 qui ont été préparés selon la méthode hydrothermale avec l'utilisation du précurseur acétylacétonate de fer et selon différents rapports Si/Fe = 40, 20, 10, présentent des hystérésis d'adsorption/désorption de type H1. Elles peuvent être classées comme étant des isothermes de type IV selon la classification IUPAC, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Le catalyseur 40FeA-KIT-6 présente une première condensation capillaire dans une gamme de pression relative  $p/p^0$  variant entre 0.6 – 1. Les valeurs de pression relative  $> 0.5$  présente la condensation capillaire de gaz dans les mésopores pour le catalyseur 10FeA-KIT-6. Les branches d'adsorption/désorption sont parallèles et relativement verticales, pour le catalyseur 20FeA-KIT-6. Une augmentation de la quantité adsorbée et un léger décalage de l'hystérèse vers les fortes valeurs de pression relative ( $p/p^0 > 0.7$ ) ont été observés traduisant une augmentation de la surface spécifique et de la taille des pores.

La surface spécifique est mesurée selon la méthode BET et est reportée dans le tableau III.3 ci-dessous.



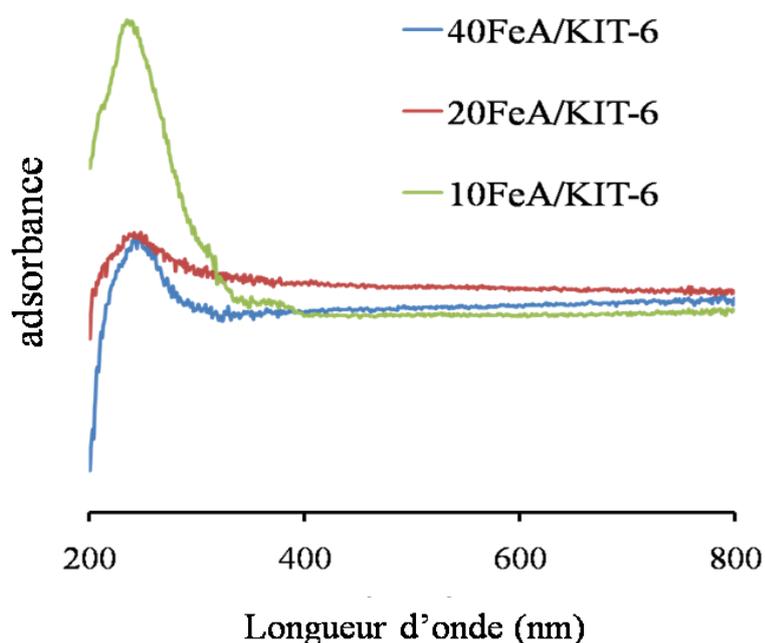
**Fig. III.29.** Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à  $500^{\circ}\text{C}$ , précurseur acétylacétonate de Fe.

Enchantions	Précurseur	$S_{BET}$ $m^2/g$	Volume poreux ( $cm^3/g$ )	Diamètre des pores (nm)
40FeA-KIT6 Si/Fe= 40	Acétylacétonate de fer	808	0,7	3,5
20FeA-KIT6 Si/Fe= 20	Acétylacétonate de fer	997	1,43	5,7
10FeA-KIT6 Si/Fe=10	Acétylacétonate de fer	1100	0,81	2,9

**Tableau III.3.** Caractéristiques texturales des catalyseurs calcinés sous air à 500°C avec les rapports de Si/Fe = 40, 20 et 10, synthétisés par différentes modes opératoires.

### III.2.3.3. Spectroscopie d'UV-Vis

Les spectres d'UV-Vis, pour les catalyseurs Fe-KIT-6, en employant l'acétylacétonate de fer avec un rapport de Si/Fe = 40, 20, 10, sont portés dans la Figure III.30. Ils sont caractérisés par une large bande d'absorption avec un maximum centré à 235 nm.

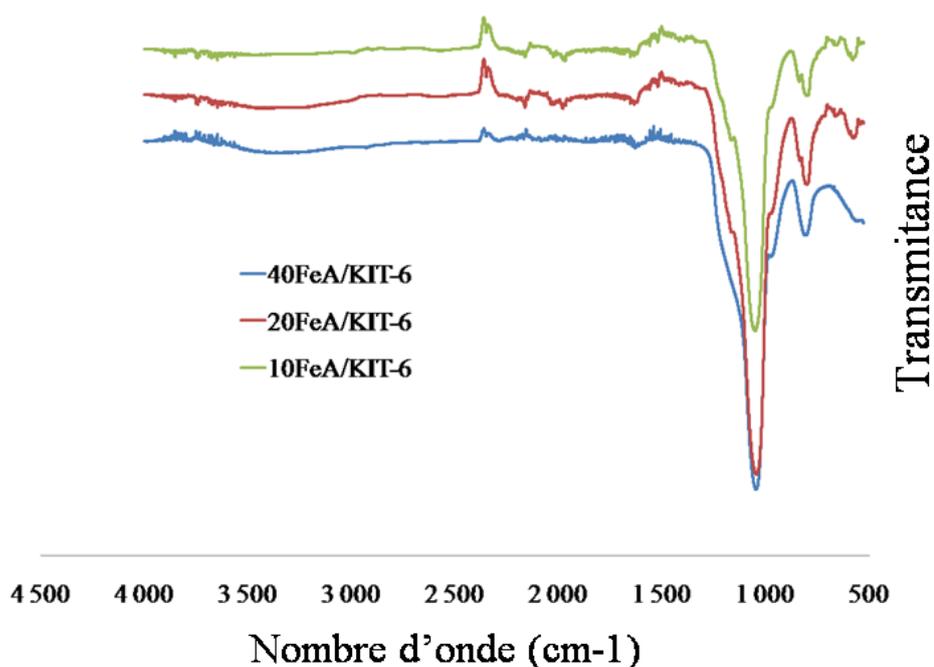


**Fig.III.30.** Spectre UV-Vis de catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500 °C, précurseur acétylacétonate de Fe.

Le Fe est caractérisé par un maximum d'absorption à 235 nm, qui correspond à la bande de transfert de charge du ligand d'oxygène vers le « métal »  $\text{Fe}^{3+}$  en géométrie tétraédrique. Nous avons constaté que l'augmentation du signal est due à l'augmentation de la quantité de fer. L'utilisation du précurseur d'acétylacétonate de fer conduit seulement au fer à la coordination tétraédrique. En revanche, nous avons obtenu la coordination tétraédrique–octaédrique en employant les précurseurs de nitrate de fer et de chlorure de fer. D'après nos résultats obtenus par l'analyse UV-Vis, nous pouvons proposer l'existence de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la matrice mésoporeuse de KIT-6.

#### III.2.3.4. La spectroscopie infrarouge

Les spectres d'IR des catalyseurs Fe-KIT-6 synthétisés selon le précurseur à base acétylacétonate de fer avec différents rapports de  $\text{Si/Fe} = 40-20-10$  sont présentés dans la Figures III.31.



**Fig. III.31.** Spectre d'IR de catalyseurs Fe-KIT-6 calcinés à 500°C. Précurseur acétylacétonate de fer.

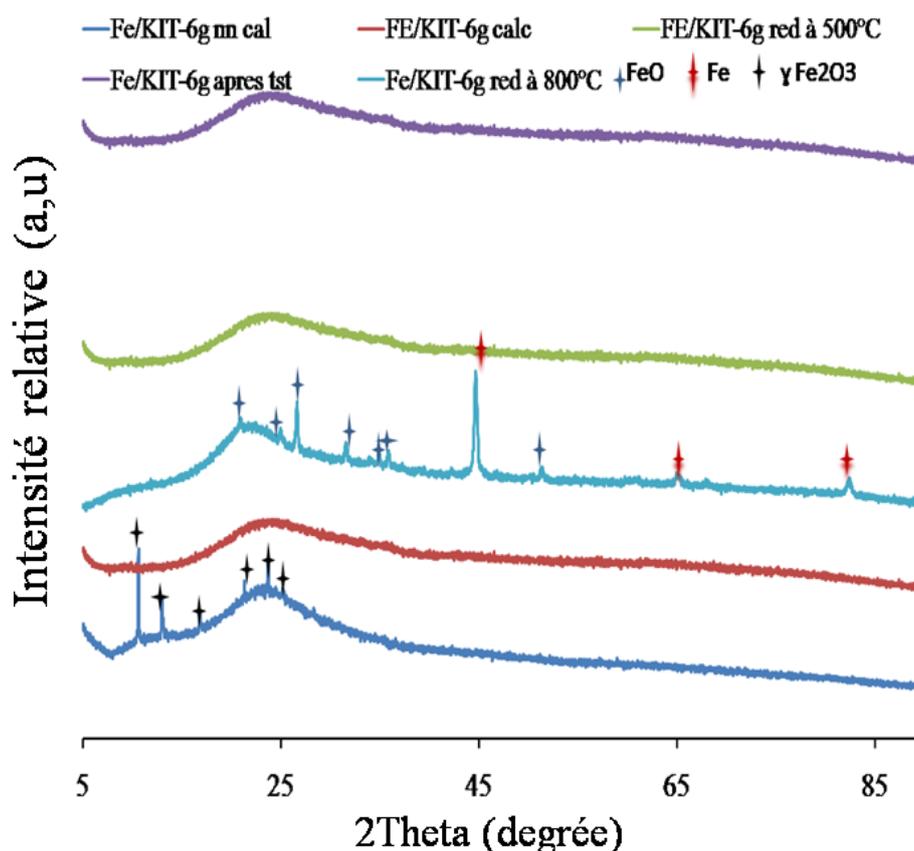
Les spectres montrent des bandes de vibration à  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $805\text{ cm}^{-1}$  et à  $971\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1090\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à (Si-O-Si) asymétrique et la bande à  $805\text{ cm}^{-1}$  à (Si-O-Si) symétrique. Pour la bande de vibration à  $971\text{ cm}^{-1}$  est due probablement à la liaison qui correspond probablement à la formation de deux modes de vibration des liaisons Si-O-H et Si-O-Fe.

### III.3. Catalyseurs préparés par greffage avec acétylacétonate de fer

#### III.3.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Fe-KIT-6

##### III.3.1.1. Diffraction des rayons X sur poudre

Les spectres de DRX des catalyseurs Fe<sub>g</sub>/KIT-6 « le g signifiant greffage » non calcinés, puis calcinés sous air à 500°C ou réduits sous un flux d'H<sub>2</sub> à 800°C sont portés dans la Figure III.32.



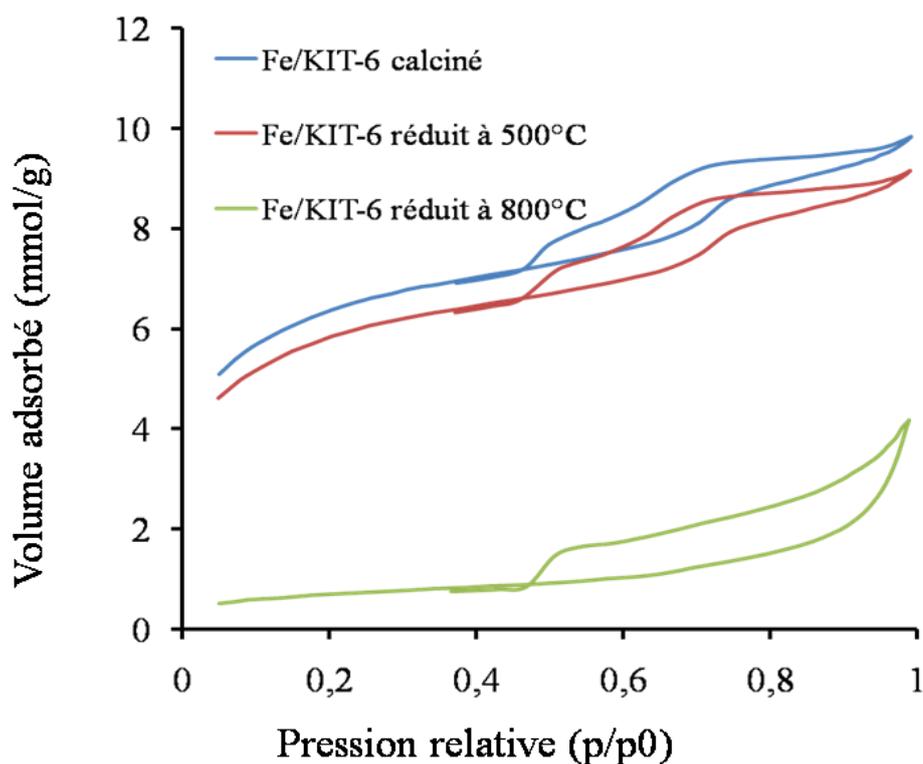
**Fig.III.32.** Diffractogrammes des catalyseurs Fe-KIT-6g préparés selon la méthode de greffage.

Il ressort de ces spectres que pour l'échantillon avant le traitement thermique l'intensité des raies principales peut être assignée à la phase cristalline de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de structure tétragonale (JCPDS00-01-089-5894) apparaissant aux angles  $2\theta$  : 10.67°, 13.02°, 16.88°, 21.29°, 23.70° avec les distances interplanaires  $d = 8.27, 6.79, 5.24, 4.17, 3.75 \text{ \AA}$ . L'absence des raies caractéristiques de la phase cristalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les échantillons après la calcination à 500°C, ou la réduction sous H<sub>2</sub> à 500°C ou soit après le test catalytique laisse penser que

l'oxyde de fer est finement dispersé sur la matrice silice. Pour l'échantillon traité sous un flux d'hydrogène à 800°C, le diffractogramme donne quelques informations sur la présence de FeO dont la structure est tétragonale (JCPDS-01-076-1470) et de Fe métallique dans la structure cubique centrée (JCPDS-03-065-4899). Les raies sont situées à  $2\theta = 26.66^\circ$ ,  $20.80^\circ$ ,  $31.55^\circ$ ,  $34.79^\circ$ ,  $36.03^\circ$ ,  $44.64^\circ$ ,  $51.32^\circ$ ,  $64.76^\circ$ ,  $67.97^\circ$ ,  $82.38^\circ$  avec les distances interplanaires  $d = 3.34, 4.26, 2.83, 2.57, 2.49, 2.028, 1.77, 1.43, 1.37, 1.169 \text{ \AA}$ . Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se transforme en FeO puis Fe métallique lors de la réduction sous  $\text{H}_2$  à 800°C [27]. La diffraction des rayons X permet également de déduire la taille moyenne des particules en mesurant la mi-hauteur du profil de la raie de diffraction la plus intense et ensuite en utilisant la formule de Scherrer  $D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta$ . Pour l'échantillon avant le traitement thermique, la taille moyenne des cristaux d'oxyde de fer a été calculée à partir des positions à  $2\theta = 10.67^\circ$  et  $13.02^\circ$ ; elle est de 71.1 nm. La taille moyenne des cristaux d'oxyde de Fer pour l'échantillon après la réduction sous  $\text{H}_2$  à 800°C a diminué jusqu'à 28.45 nm (calculée à partir des positions des raies à  $2\theta = 37.24$  et  $26.657$ ). Ceci est dû à l'effet de la température qui a détruit les agrégats d'oxyde de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### III.3.1.2. Mesure d'adsorption- désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote, correspondant au catalyseur Fe<sub>g</sub>/KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 10, après un traitement thermique à 500°C et une réduction sous  $\text{H}_2$  à 500°C/800°C, en utilisant l'acétylacétonate de Fe, sont présentées sur la Figure III.33. La valeur de la surface spécifique BET, correspondant à l'échantillon calciné à 500°C, est de 485 m<sup>2</sup>/g. Après la réduction sous  $\text{H}_2$  à 500°C, nous constatons que la valeur de la surface spécifique BET diminue à 447 m<sup>2</sup>/g et après la réduction sous  $\text{H}_2$  à 800° C celle-ci n'est plus que de 55 m<sup>2</sup>/g. A travers ces résultats on peut suggérer que la diminution de la surface spécifique après la réduction est due à la formation d'agrégats d'oxydes de fer sur la surface du support de KIT-6.



**Fig. III.33.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs Fe/KIT-6 synthétisés par la méthode de greffage, Si/Fe=10 (8% Fe).

### III.3.1.3. Spectroscopie d'UV-Vis

Les spectres d'UV-Vis pour les échantillons Fe-KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 11, montrent de larges bandes entre 200 et 600 nm (Figure III.34). D'après les convolutions des signaux obtenus, l'échantillon avant le traitement thermique présente des bandes à 233 nm et à 449 nm avec des pourcentages respectivement de 30% et de 70%. La bande à 233 nm correspond au transfert de charge des transitions  $t1 \rightarrow t2$  et  $t1 \rightarrow e$  concernant le  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique inséré dans le cadre KIT-6 et la bande à 449 nm signifie la présence d'oligomères d'espèces ferriques ( $3d-Fe_2O_3$ ) [28]. Ces résultats sont cohérents avec l'analyse DRX. L'échantillon, après le traitement thermique, montre des bandes d'adsorption à 274 nm et 489 nm avec des pourcentages respectivement de 83% et de 17%. La bande d'absorption située à 274 nm correspond aux ions isolés de  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique. Les bandes situées entre 300 et 600 nm sont attribuées à  $Fe_2O_3$  localisées dans la matrice KIT-6. C'est la même chose pour l'échantillon réduit sous  $H_2$  à 500°C [29]. Le spectre d'UV-Vis pour l'échantillon réduit sous  $H_2$  à 800°C indique des bandes situées à 259 nm (28%), 357 nm (34%) et 521 nm (38%). La bande à 259 nm correspond à l'énergie de transfert de charge

$d_{II-p_{II}}$  entre les ligands d'oxygène et le  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique et a été attribuée à la formation de la liaison Fe-O-Si [16,30].

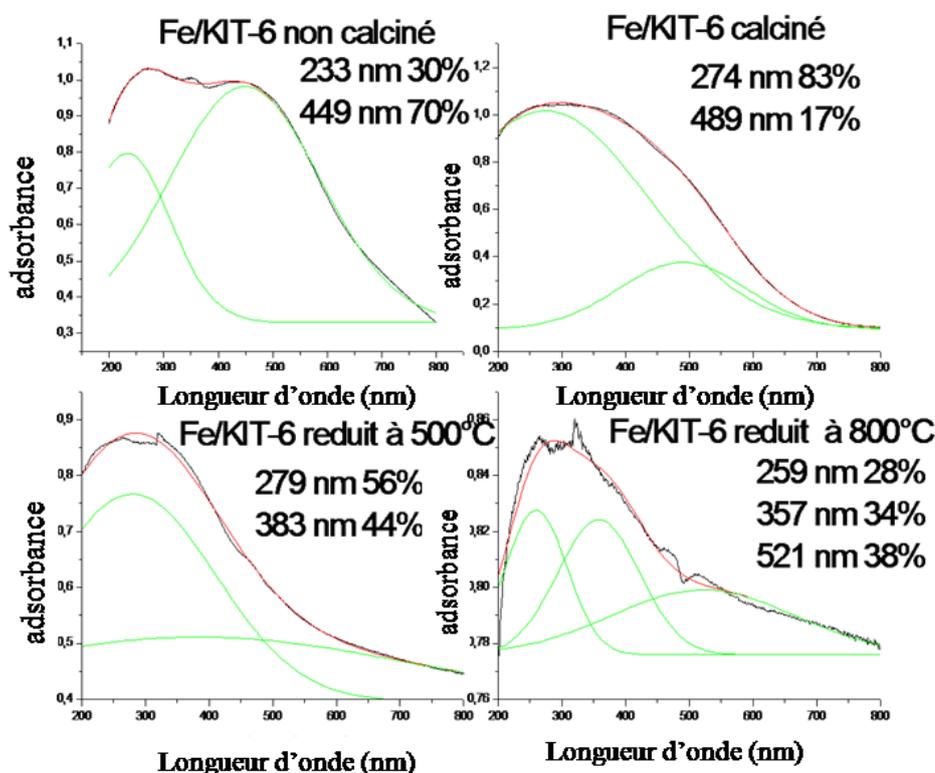


Fig. III.34. Spectre UV-Vis de catalyseur Fe/KIT-6g synthétisé par la méthode de greffage.

La bande d'absorption à 357 nm est attribuée à  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique avec la formation de petits amas oligomériques de  $(FeO)_n$  [17,31] et la bande à 526 nm est attribuée à la formation des particules d'oxyde de fer [30,32]. Veronica R. Elias et al. [33] ont réduit leur catalyseur Fe/MCM41 sous hydrogène à haute température et suggèrent que des espèces de fer diffusent ou migrent de l'intérieur des canaux de la matrice vers la surface externe pour former de larges particules d'oxyde de fer. Le procédé de réduction conduit alors à la formation de particules plus grandes de différentes espèces de Fer avec des états d'oxydation minimale ( $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ ,  $FeO \rightarrow Fe$ ).

#### III.3.1.4. La spectroscopie infrarouge

La Figure III.35 montre les bandes de vibration d'infrarouge pour le catalyseur Fe<sub>g</sub>/KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 10 calciné puis réduit sous H<sub>2</sub>. Les bandes de vibration ont été observées à 1090  $cm^{-1}$  et 805  $cm^{-1}$ . La bande à 1090  $cm^{-1}$  correspond à Si-O-Si symétrique de

la matrice mésoporeuse du KIT6 [34, 3]. La bande de vibration à  $857\text{cm}^{-1}$  doit être attribuée à Si-O-Fe [35, 36].

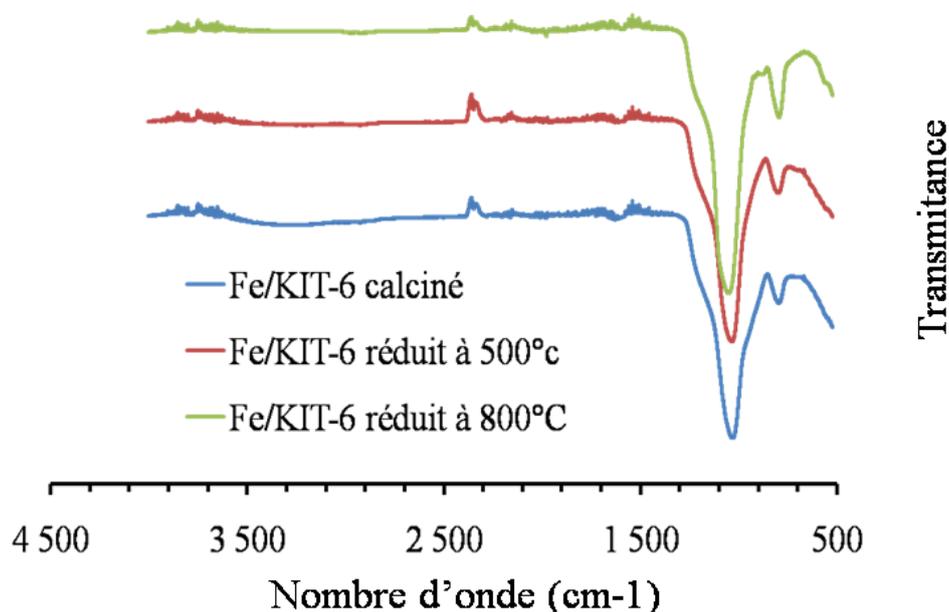
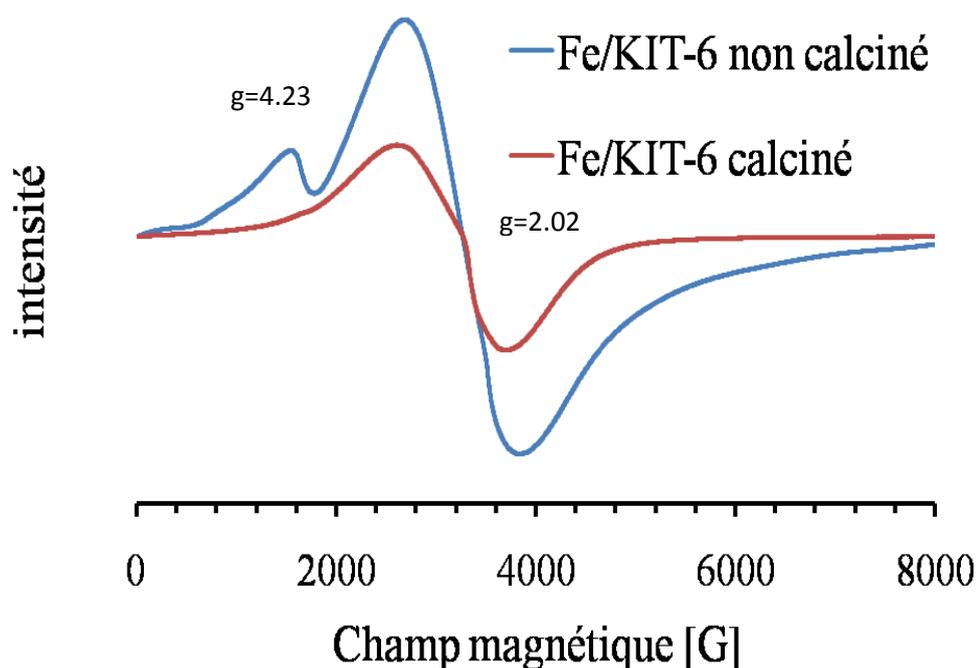


Fig. III.35. Spectre d'IR de catalyseur Fe/KIT-6g synthétisé par la méthode de greffage.

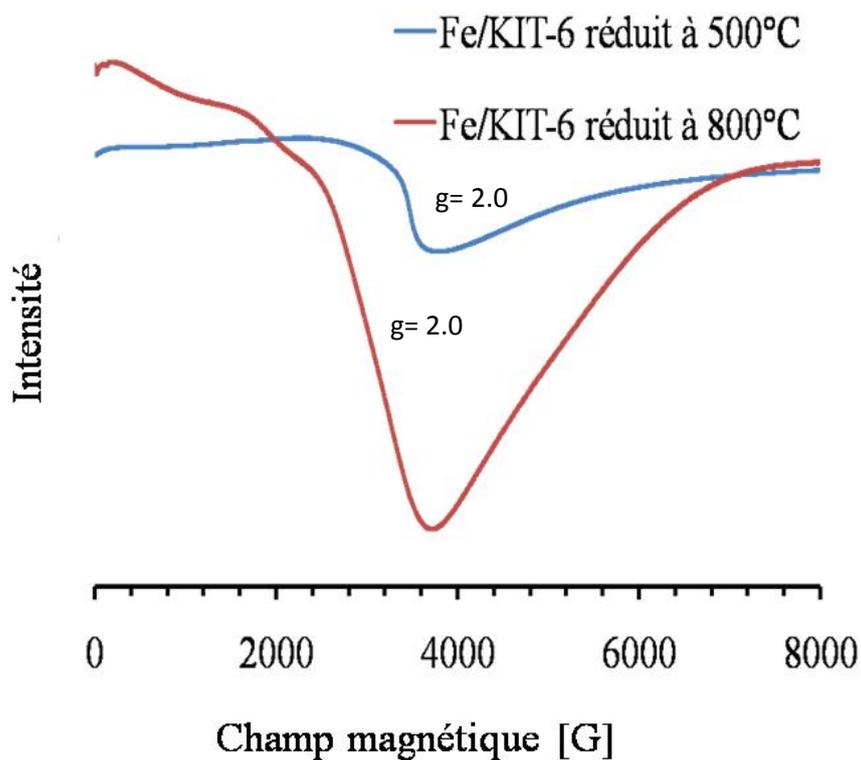
### III.3.1.5. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La Figure III.36 représente le spectre RPE des échantillons de fer avant et après le traitement thermique, enregistré à la température de 100 K. Ce spectre présente un faible signal à  $g = 4.23$  et un large pic intense à  $g = 2.1$  pour l'échantillon avant la calcination. Ces deux pics sont caractéristiques d'un ion isolé  $\text{Fe}^{3+}$  dans une géométrie tétraédrique pour le signal situé à  $g = 4.23$  et dans une géométrie en coordination octaédrique, avec la présence des amas d'oligomères d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), pour le signal situé à  $g = 2.0$  [23, 28, 31, 37]. De plus, après le traitement thermique un large pic est également observé pour  $g$  égal à environ 2 alors que le signal à  $g = 4.3$  a disparu. Ces résultats indiquent une augmentation de la quantité de fer dans la coordination octaédrique [38,39].



**Fig. III.36.** Spectre RPE à 100K pour le catalyseur Fe/KIT-6 synthétisé par la méthode de greffage

La Figure III.37 représente le spectre RPE pour le catalyseur Fe/KIT-6g réduit sous  $H_2$  à 500°C et 800°C enregistré à la température de 100 K. La signature RPE pour le même échantillon réduit sous  $H_2$  à 500°C présente un large pic à  $g = 2.0$ . Ce pic peut être attribué à l'espèce d'ion isolé  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique et à l'existence de petits amas  $Fe_xO_y$  oligomériques. Pour l'échantillon réduit sous  $H_2$  à 800°C, un large pic a été détecté à  $g = 2.0$ . Ce pic est attribué aux espèces de Fe-O-Fe dans un comportement ferromagnétique et/ou antiferromagnétique [37]. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'UV-Vis et de DRX. Car on observe  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique et tétraédrique.



**Fig.III.37.** Spectre RPE à 100K pour le catalyseur Fe/KIT-6 synthétisé par la méthode de greffage.

### III.4. Réactivité catalytique des catalyseurs mésoporeux à base fer pour la réaction de conversion du méthylcyclopentane (MCP)

Dans cette étude, les catalyseurs monométalliques à base de fer insérés ou supportés sur la charpente mésoporeuse KIT-6, synthétisés par la voie hydrothermale et la voie de greffage ont été testés dans la réaction du MCP dans un intervalle de température compris entre 200°C et 500°C.

#### III.4.1. Catalyseurs obtenus par la synthèse hydrothermale avec le nitrate de fer comme précurseur en milieu acide

##### III.4.1.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction

Nous allons tout d'abord étudier le comportement du catalyseur synthétisé par la méthode hydrothermale en *milieu acide*, en employant le *précurseur de nitrate de fer* avec différents modes opératoires et différents rapport de Si/Fe = 60 - 30 - 20 et 10.

Compte tenu de l'importance des réactions de conversion des cyclanes mono, ou poly-substitués dans les industries pétrochimiques, nous avons étudié très attentivement cette molécule de MCP. La conversion du MCP est une réaction de multi-trajets et de multi-produits. La réaction principale est l'ouverture ou l'hydrogénolyse du cycle du MCP, réalisée selon deux voies : un mécanisme non sélectif favorisant la formation de 2-méthylpentane (2-MP), 3-méthylpentane (3-MP) et n-hexane (n-H) et un mécanisme sélectif favorisant seulement la formation de 2-MP et de 3-MP. Cette réaction est accompagnée de réactions secondaires telles que les réactions de craquage du C5 au C1. A ces réactions s'ajoutent la réaction d'agrandissement du cycle avec la formation du benzène (Bz) et du cyclohexane (CH). Dans la suite de ce travail, nous utiliserons les abréviations suivantes:

- C1: méthane, C2: éthane, C3: propane, iC4: isobutane, C4: butane, iC5 :isopentane  
C5: pentane pour les produits de la réaction de craquage
- 2MP: 2-méthylpentane , 3MP: 3-méthylpentane, nH: n-hexane pour les produits issus de l'ouverture de cycle
- MCP: Méthylcyclopentane
- CH: cyclohexane, Bz: Benzène pour les produits provenant de la réaction d'élargissement de cycle

Nous appellerons indifféremment l'activité catalytique et la vitesse de réaction.

Le flux d'hydrocarbure est exprimé dans la relation suivant :

$$F_{\text{mole /s}} = \frac{V \cdot d}{M \cdot t}$$

V : volume de l'Hydrocarbure (HC) injecté.

d : masse volumique de l'Hydrocarbure ( $\text{g/cm}^3$ ).

M : masse molaire de l'Hydrocarbure C ( $\text{g/mole}$ ).

t : temps de passage de l'HC sur le catalyseur (s).

Dans nos conditions expérimentales, le volume de l'hydrocarbure (HC) injecté correspondant au méthylcyclopentane (MCP) est de  $1 \mu\text{l}$ , la masse molaire du MCP est de  $84.5 \text{ g/mole}$  et la masse volumique du MCP est de  $0.748 \text{ g/cm}^3$ .

$$F = (10^{-3} \cdot 0.748) / (84.5 \cdot 60)$$

$$F = 1.47 \cdot 10^{-7} \text{ mole/s}$$

Les vitesses de réaction sont des vitesses spécifiques exprimées en nombre de moles transformés par seconde et par gramme de catalyseur. Elles donnent une indication sur l'activité du catalyseur et elles dépendent de la température de réaction ainsi que des pressions partielles de l'hydrocarbure et du gaz porteur (hydrogène):

$$V_{\text{réaction}} = \alpha \cdot F / m_{\text{catalyseur}}$$

F : le flux d'hydrocarbure ( $\text{mole/s}$ ).

$m_c$  : masse de catalyseur (g).

$\alpha$  : la conversion (%).

La conversion est déterminée à partir du réactif et des produits de la réaction exprimés en moles.

En conséquence, on écrit :

$$V_{\text{spécifique}} = \alpha \cdot \frac{\text{mole réactif}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{sec}}$$

Dans notre cas le rapport  $F/m_c$  est constant. Ainsi que  $F = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ mole/s}$ . et  $m_c = 0.2 \text{ g}$ .

Donc on peut écrire

$$V_r = \alpha \cdot c^{te}$$

Nous calculerons aussi la vitesse de rotation au « Turn Over Frequency - TOF » exprimées en :

$$r_{\text{rotation}} \text{ (S}^{-1}\text{)} = \frac{\text{mole réactif transform e}}{\text{mole métal} \cdot \text{sec}}$$

L'ensemble des calculs des vitesses de réaction sont port es dans le tableau II.4.

Dans le Tableau III.4 et III.5 sont regroup es les valeurs de l'activité catalytique de ces catalyseurs caract ris e par les valeurs des pourcentages de conversion totale ( $\alpha$  %), les sélectivités dans les réactions secondaires de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et la réaction principale d'ouverture du cycle, ainsi que les vitesses spécifiques, exprim es en « nmole/g.s », en fonction de la température de réaction, pour différents rapports Si/Fe et selon différents modes opératoires.

**Tableau III.4.** Conversion totale ( $\alpha$  %), sélectivités dans les réactions secondaire de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et dans la réaction principale d'ouverture de cycle, vitesses spécifiques exprim e en « nmole/g.s » en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs de Fe-KIT-6 de rapport Si/Fe = 30 avec différents modes opératoires.

T°C	$\alpha$ %	r (nmole/g )	Précurseur nitrate de fer					
			Cl	nH	Benzène	Sc%	So%	Se%
<b>Si/Fe =30</b>								
<b>Fe-KIT-6 mode 1</b>								
200	0.08	0.62	66.9	33.06	0	66.9	33.06	0
250	0.08	0.58	70.54	29.46	0	70.54	29.46	0
300	0.1	0.78	69.20	30.80	0	69.20	30.80	0
350	0.2	1.57	87.50	12.50	0	87.50	12.50	0
400	0.9	6.66	89.74	2.08	8.18	89.74	2.08	8.18
500	18.35	134.44	95.16	0.12	4.72	95.16	0.12	4.72
<b>Fe-KIT-6 mode 2</b>								
200	0.09	0.62	64.82	35.18	0	64.82	35.18	0
250	0.1	0.82	54.65	45.35	0	54.65	45.35	0
300	0.16	1.16	77.60	22.40	0	77.60	22.40	0
350	0.25	1.82	88.18	11.82	0	88.18	11.82	0
400	1.30	9.56	97.59	2.41	0	97.59	2.41	0
500	8	57.97	99.65	0.35	0	99.65	0.35	0
<b>Fe-KIT-6 mode 3</b>								
200	0.1	0.77	75.93	30.36	0	75.93	30.36	0
250	0.11	0.84	73.34	36.66	0	73.34	36.66	0
300	0.16	1.15	80.41	19.59	0	80.41	19.59	0
350	0.24	1.77	88.85	11.15	0	88.85	11.15	0
400	1.33	9.71	95.62	2.36	2.02	95.62	2.36	2.02
500	7.46	54.62	96.40	0.35	3.25	96.40	0.35	3.25
<b>Fe-KIT-6 mode 4</b>								
200	0.12	0.87	72.35	27.65	0	72.35	27.65	0
250	0.11	0.78	69.04	30.96	0	69.04	30.96	0
300	0.14	1.05	77.18	22.27	0	77.18	22.27	0
350	0.67	4.90	95.02	4.98	0	95.02	4.98	0
400	2.63	19.26	97.28	1.20	1.53	97.28	1.20	1.53
500	17.62	129.10	97.03	0.15	2.83	97.03	0.15	2.83
<b>Fe-KIT-6 mode 5</b>								
200	0.12	0.89	69.63	30.5	0	69.63	30.5	0
250	0.17	1.25	69.69	18.49	12.42	69.69	18.49	12.4
300	0.21	1.52	67.81	15.80	16.39	67.81	15.80	16.3
350	0.9	6.62	91.76	3.29	4.94	91.76	3.29	4.94
400	2.28	16.70	96.82	1.75	1.73	96.82	1.75	1.73
500	16	117.20	96.28	0.17	3.55	96.28	0.17	3.55

<b>Fe-KIT-6 mode 6</b>									
T°C	$\alpha\%$	r (nmole/g s)	C1	nH	Benzène	Sc%	So %	Se %	
200	0.11	0.81	68.37	31.63	0	68.37	31.63	0	
250	0.12	0.87	64.42	35.58	0	64.42	35.58	0	
300	0.13	0.96	50.36	34.79	14.85	50.36	34.79	14.5	
350	0.20	1.48	71.95	18.42	9.63	71.95	18.42	9.63	
400	2	14.59	94.13	1.53	4.34	94.13	1.53	4.34	
500	20.62	151.09	99.10	0	0.90	99.10	0	0.90	
<b>Si/Fe =60</b>									
<b>Fe-KIT-6 mode 3</b>									
200	0.1	0.9	73.5	26.5	0	73.5	26.5	0	
250	0.1	0.7	69	30.8	0	69	30	0	
300	0.1	0.7	69.8	30	0	69.8	30	0	
350	0.2	2	87.8	12	0	87.8	12	0	
400	1.1	8	94.4	2.8	2.71	94.5	2.8	2.7	
500	7	50.7	99.5	0.4	0	99.56	0.44	0	
<b>Fe-KIT-6 mode 6</b>									
200	0.09	0.6	65.8	34		65.8	34		
250	0.1	0.8	72	27.7		72	27.7		
300	0.1	0.8	73	26.8		73	26.8		
350	0.3	2.6	83.6	8.6	8	83.6	8.6	8	
400	2	12.9	95.	1.7	3	95	1.7	3	
500	12	84.3	96.9	0.2	3	96.9	0.2	3	
<b>Si/Fe=20</b>									
<b>Fe-KIT-6 mode 3</b>									
200	0.1	0.7	65.8	34	0	65.8	34	0	
250	0.1	0.7	70	29.7	0	70	29.7	0	
300	0.1	0.9	76	23.7	0	76	23.7	0	
350	0.1	0.9	76	23.7	0	76	23.7	0	
400	4.93	36	96.9	0.5	2.5	96.9	0.5	2.5	
500	34.41	252	97.8	0.06	2	97.8	0.06	2	
<b>Fe-KIT-6 mode 4</b>									
200	0.09	0.6	61.7	38	0	61.7	38	0	
250	0.1	0.8	71	28.8	0	71	28.8	0	
300	0.1	1.2	81.5	18.5	0	81.5	18.5	0	
350	0.2	1.6	85	14.5	0	85	14.5	0	
400	0.6	4.6	95	4.8	0	95	4.8	0	
500	7	51.6	99.6	0.3	0	99.6	0.3	0	

Fe-KIT-6 mode 5								
200	0.1	0.7	65.8	34	0	65.8	34	0
250	0.1	0.7	70	29.7	0	70	29.7	0
300	0.1	0.9	76	23.7	0	76	23.7	0
350	0.1	0.9	76	23.7	0	76	23.7	0
400	5	36	96.9	0.5	3	96.9	0.5	3
500	34.41	252.09	97.89	0.06	2	97.89	0.06	2
Si/Fe=10								
Fe-KIT-6 mode 3								
200	<b>0.1</b>	<b>0.7</b>	65.8	34	0	65.8	34	0
250	0.1	0.7	70	29.7	0	70	29	0
300	0.2	1.8	76	23.7	0	76	23.7	0
350	0.3	2.7	76	23.7	0	76	23.7	0
400	0.4	3	96.9	0.5	2.5	96.9	0.5	2.5
500	15.5	113.7	97.8	0.06	2	97.8	0.06	2
Fe-KIT-6 mode 6								
200	0.1	1	77	22.7	0	77	22.7	0
250	0.08	0.5	68	31.7	0	68	31.7	0
300	0.07	0.5	71	28.7	0	71	28.7	0
350	0.1	1	83.6	16.	0	83.6	16	0
400	1	7.7	97	2.5	0	97	2.5	0
500	18	133	96	0.1	4	96	0.1	4

**Tableau III.5.** Conversion totale ( $\alpha$  %), sélectivités dans les réactions secondaire de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et dans la réaction principale d'ouverture de cycle, vitesses spécifiques exprimé en « nmole/g.s » en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs de Fe-KIT-6 de rapport avec les rapports Si/Fe = 60-20-10.

L'analyse des produits formés dans la réaction de conversion du méthylcyclopentane en présence des catalyseurs monométalliques à base de fer supportés sur la charpente KIT-6 synthétisés selon différentes modes opératoires avec différents teneur en fer, montre que le n-hexane est le seul produit en C6 obtenu parmi les produits d'ouverture du cycle du MCP et que le C1 est le produit dominant parmi les produits secondaires de craquage. Ceci a été observé dans un large domaine de températures. Le benzène est le seul produit formé à haute température parmi les produits d'élargissement de cycle. Nous avons noté que les produit insaturés, les oléfines, sont présentés dans nos expériences mais en très faible quantité et n'influencent en aucun cas nos résultats expérimentaux. Nos résultats sont similaires avec ceux obtenus précédemment sur les catalyseurs à base de fer pour la réaction de cycle du MCP [16,17].

Les propriétés catalytiques de nos catalyseurs ont été déterminées au cours de la réaction d'hydrogénolyse du MCP sous pression atmosphérique en hydrogène. Dans un premier temps, la conversion du MCP, soit  $\alpha$  %, est suivie en fonction de la température de la réaction pour les catalyseurs Fe-KIT-6 préparés par la méthode hydrothermale. La conversion est définie comme suit (voir la partie expérimentale).

$$(\text{MCP})_{\text{initial}} = (\text{MCP})_{\text{non transformé}} + \underbrace{\sum \text{craquage} + \sum \text{OC} + \sum \text{EC}}_{\text{P}}$$

OC : ouverture de cycle

EC : élargissement de cycle

On normalise en mole :  $100 = (\text{MCP})_{\text{non transformé}} + \text{P}$

La conversion :  $\alpha \% = 100 - (\text{MCP})_{\text{non transformé}} = \text{P}$

L'évolution de l'activité catalytique, exprimée par la conversion totale ( $\alpha$ ) du MPC sur les catalyseurs Fe-KIT-6 synthétisé par l'utilisation de précurseur nitrate de fer avec différents rapports de Si/Fe = 60 – 30 – 20 - 10, en fonction de la température de la réaction « 200°C-500°C » est illustrée dans les tableaux III.3-III.4. Augmentation de la température de réaction favorise l'augmentation de l'activité catalytique pour tous les catalyseurs étudiés. Par contre nous avons noté que la réaction ne se produit pas avant 300°C et ce pour tous nos catalyseurs. Dès que la température de réaction atteinte 350°C on observe en générale une faible conversion catalytique ~ 0.2% dans la réaction de conversion du MCP pour tous les catalyseurs 30Fe/KIT-6 quel que soit le mode opératoire. À 400°C, tous les catalyseurs présentent une activité catalytique dans la réaction de conversion du MCP. La conversion

n'est que de 2 % pour le catalyseur Fe-KIT-6 synthétisé par les modes 4, 5 et 6. Les catalyseurs synthétisés par les modes 1, 2 et 3, la valeur de la conversion est d'environ 1%. Le produit C1 devient le produit majoritaire. Les catalyseurs Fe/KIT-6 synthétisés par le mode 1, 4, 5 et 6 présentent dès 500°C une activité catalytique de l'ordre 18%, 17%, 16% et 20% respectivement. En revanche, les catalyseurs synthétisés par les modes 2 et 3 présentent une activité catalytique comparable de l'ordre 8% et 7.5%. Les catalyseurs les plus actifs sont ceux avec une large porosité et avec une surface spécifique élevée. La réactivité des catalyseurs décroît dans l'ordre suivant :

Fe-KIT-6 mode 6 > Fe-KIT-6 mode 1 > Fe-KIT-6 mode 4 > Fe-KIT-6 mode 5 > Fe-KIT-6 mode2 ~ Fe-KIT-6 mode 3.

A partir de ces résultats, nous voyons clairement que l'activité catalytique à basse température est très faible. Dès que la température de la réaction croît la conversion catalytique augmente. Les catalyseurs 60FeN-KIT-6 synthétisés selon les modes 3 et 6 présente une activité catalytique faible à basse température, ~ 0.1%. Dès que la température de réaction augmente à 400°C, la conversion catalytique devient égale à 1% et 2% pour les catalyseurs synthétisés par les modes 3 et 6 respectivement. A 500°C, nous constatons que la valeur de l'activité catalytique est de proportion de 12% pour le catalyseur synthétisé par le mode 6, par contre le catalyseur synthétisé selon le mode 3 présente une activité catalytique d'environ 7%. Les catalyseurs 20Fe-KIT-6 synthétisés selon les modes 3- 4 et 5, donnent une faible activité catalytique à basse température, 200-350 °C, d'environ 0.1%. Puis, l'activité catalytique augmente à 5% et 7% pour les catalyseurs synthétisés selon les modes 3 et 5 respectivement. A 500°C, l'activité catalytique devient environ de 34% pour le catalyseur 20Fe-KIT-6 mode5. L'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la teneur de fer dans la charpente KIT-6. L'activité passe de 7%, à 18% et 34% pour les catalyseurs synthétisés selon la même méthode de préparation mais avec différents rapport de Si/Fe = 60 – 30 et 20 respectivement.

L'activité catalytique dans la réaction de MCP est importante sur les catalyseurs à base de métaux précieux. P.Samoila et al. [40] ont effectué une étude sur la réactivité catalytique dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP, sur des catalyseurs à base de Pt, Ir, Ru, Rh et Re. Ils ont obtenue respectivement les conversions catalytiques de suivantes : de 8%, 1%, 3%, 35% et 11% à basse température, 225°C-300°C, pour les catalyseurs Ir, Pt, Re, Ru et Rh supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. G.B.Mc Vicker et al [41] ont étudié la réaction de conversion du MCP sur des catalyseurs à base de Pt, Ni et Ru supportés sur les supports SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ils ont également observé à 310°C une conversion de l'ordre de 52%, 10%, 17.8% et 17% pour les catalyseurs de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement. Avec les catalyseurs à base de Pt et Ru supportés sur le support de SiO<sub>2</sub>, présentent une activité catalytique de l'ordre 24.3% et 17% est obtenue à 350°C et 310°C respectivement. A. Djeddi et al.[42] ont aussi étudié les catalyseurs Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> testés dans la réaction l'hydrogénolyse du MCP. La performance catalytique montre une conversion de MCP de proportion de 5% et 8.7% pour les catalyseurs Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement à basse de température. Dès 400°C, la conversion est totale sur ces catalyseurs. Dans une étude plus récente, les auteurs ont remplacé les métaux nobles par des métaux non nobles dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP, S. Haddoum et al, [16] ont réalisé la synthèse directe des catalyseurs à base de fer supporté sur la matrice de TUD-1. Ils ont obtenu une faible conversion catalytique à basse température, 200°C - 300°C, comprise entre 0.3% et 3% pour les catalyseurs avec des rapports Si/Fe = 85, 65 et 45. Dès que la température augmente, la conversion du MCP devient importante 31% à 400°C pour le catalyseur avec un rapport de Si/Fe =45. D'autres travaux réalisés par, A. boulaoued et al.[17] où le fer est incorporé dans la matrice mésoporeuse de KIT-6 par synthèse solide-solide. Ont été effectués sur la réactivité catalytique en fonction de la température. A basse température, 300°C, une faible activité catalytique de l'ordre de 0.7% à 9% de conversion du MCP a été obtenue sur les catalyseurs, 0.3 Fe/KIT-6 et 1.5Fe/KIT-6, respectivement. Ce qui est en accord avec nos résultats. En conséquence, l'activité catalytique sur nos catalyseurs de Fe-KIT-6 synthétisés dans les différents modes opératoires, présente une faible conversion dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP à basse température par rapport aux catalyseurs à base de métaux nobles, et nos résultats sont comparables avec ceux obtenus précédemment avec les catalyseurs à base de fer.

Nous avons noté une activité catalytique similaire pour les catalyseurs synthétisés par les modes 1, 4, 5 et 6. Les conversions obtenues sont deux fois plus important par rapport aux catalyseurs synthétisés par les modes 2 et 3. Ceci montre que, les conditions opératoires utilisées pour les catalyseurs Fe-KIT-6 synthétisés par différents modes opératoires influent sur l'activité catalytique ; comme La température de synthèse, la durée de la cristallisation, l'ordre de l'addition de précurseur de phase active et silicique ainsi que la durée de l'addition entre eux et le rapport de Si/Fe. Ces résultats suggèrent que l'activité catalytique dépend des propriétés inhérentes des méthodes de préparation et de l'insertion des ions Fe<sup>3+</sup> dans la structure mésoporeuse de KIT-6. Ces propriétés sont très fortement dépendantes de la densité de sites actifs dans la matrice mésoporeuse.

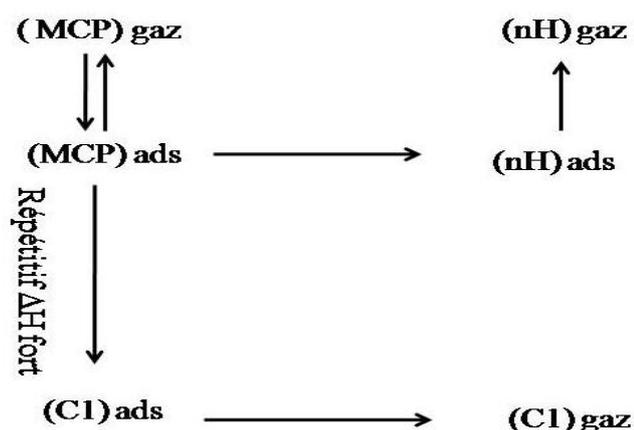
### III.4.1.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température

En termes de sélectivité, les résultats ont été calculés pour les réactions de conversion du méthylcyclopentane c'est à dire : les réactions de craquage (Sc), d'ouverture (So) et d'élargissement (Se) de cycle, sur les catalyseurs de Fe/KIT-6 en fonction de la température de la réaction. Ils sont regroupés dans les Tableaux III.4. et III.5. L'accroissement de la température de la réaction conduit de préférence la sélectivité vers la réaction de craquage; de 60% à 200°C jusqu'à 99% à 500°C pour tous les catalyseurs Fe-KIT-6 étudiés. Il est apparu clairement que la réaction de craquage était dominante dans les catalyseurs de Fe-KIT-6 synthétisés par voie directe, quelle que soit la température de la réaction. D'après les analyses de la distribution des produits de craquage (C1-C5), nous n'avons obtenu qu'un seul produit de craquage le méthane (C1) formé parmi les produits de craquage, ce résultat suggère la présence de sites actifs de  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique. L'augmentation de la température de réaction entraîne une diminution plus ou moins importante de la sélectivité de la réaction d'ouverture de cycle du MCP de 30 % à basse température et 0% à haute température. Parmi les produits d'ouverture de cycle la formation majoritaire de nH est observée. Les résultats sont très intéressants car un comportement différent a été observé en comparaison avec les catalyseurs utilisant des métaux nobles. Dans le cas du catalyseur Pt/ $Al_2O_3$ , avec de petites particules, la réaction suit un mécanisme non-sélectif où les produits formés sont : 2MP, le 3MP et le (nH). Ceci montre la présence de sites ayant l'aptitude pour la rupture carbone-carbone C-C secondaire –secondaire dans CII-CII [43, 44, 47]. Par contre l'Ir et le Rh dans la réaction du MCP suivent un mécanisme sélectif. Ces métaux présentent une aptitude à briser seulement la liaison endocyclique Csecondaire - Csecondaire [46, 47, 48]. Avec les catalyseurs à base de palladium, quelle que soit la taille des particules métalliques, l'hydrogénolyse du MCP est toujours non sélective [49].

Des travaux récents, réalisés par I.Fechete et al [50] ont montré l'obtention trois isomères des produits d'ouverture du cycle de MCP : 2MP, 3MP et nH sur les catalyseurs à base de  $WO_x-MnO_y$  supportés sur la matrice mésoporeuse MCM-48. Nos résultats sont cohérents avec ceux obtenus par A. Boulaoued et al. [17]. Ils ont montré que les ions  $Fe^{+3}$  en sites tétraédriques sont responsables de la formation du produit d'ouverture en nH. Par ailleurs les mêmes résultats ont été trouvés lors de l'étude conduit par S. Haddoum et al. [16]. Ces résultats suggèrent que la présence des ions isolés  $Fe^{+3}$ , en coordination tétraédrique, montrés d'après les techniques de caractérisation (UV-Vis et RPE), créés des sites actifs qui

ont la puissance de rompre la liaison endocyclique Carbone-Carbone dans la position de Carbone secondaire – Carbone tertiaire qui va conduire à la formation de n-H. Donc la formation de nH est dépendante de l'existence des espèces d'ions isolés de fer en coordination tétraédrique incorporés dans le cadre de KIT-6 et indépendante de la méthode de préparation et de la nature du support. Il ressort des performances observées que tous les catalyseurs, quel que soit le procédé de la synthèse, sont 'sélectifs' pour l'ouverture de cycle du MCP.

A basse température (200-300°C), aucune trace de produits de la réaction d'agrandissement de cycle n'est obtenue sur les catalyseurs de Fe-KIT-6. Ces catalyseurs n'ont pas une sélectivité vers la réaction d'agrandissement de cycle. Ce qui sous-entend que ces catalyseurs ne présentent pas une forte acidité. Dès la température augmente, le produit d'élargissement benzène apparaît (réaction de déshydrogénation). C'est thermodynamique. Le caractère métallique est présenté dans le chemin ci-dessous.



### III.4.1.3. Détermination des énergies apparentes d'activation

La valeur expérimentale de l'énergie d'activation est déterminée à l'aide de l'équation d'Arrhénius

$$r = k P_{\text{HC}}^m P_{\text{H}_2}^n \quad (1)$$

Où PHC et PH<sub>2</sub> désignent respectivement, la pression partielle en hydrocarbure et la pression partielle en hydrogène, m et n sont les ordres de réaction par rapport à chacun de ces réactifs et k est la constante de vitesse (ou constante d'Arrhénius). L'équation d'Arrhénius nous permet alors de déterminer l'énergie d'activation Ea. Nos expériences sont réalisées avec PHC = Cte et PH<sub>2</sub> = Cte, donc le produit (P<sub>HC</sub><sup>m</sup> P<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>n</sup>) est constant dans un domaine où seule la

température varie. Nous pouvons écrire :

$$r = C^{te} \cdot k \quad (2)$$

Soit l'équation d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

A étant le facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence), T la température de réaction (en K) et R la constante des gaz parfaits ( $R=1.9872 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et  $E_a$  l'énergie d'activation pour la réaction en phase homogène. Cette équation (3) représente la variation de la constante de vitesse de la réaction, k, en fonction de l'évolution de la température de réaction. Dans notre cas, en catalyse hétérogène, nous allons déterminer l'énergie d'activation apparente car toutes nos réactions ont lieu en phase adsorbée selon le schéma ci-dessous :

Soit  $A_{ads} + \text{site}_{catalytique} \rightleftharpoons A_{ads}$  étape d'adsorption.

Et ensuite la réaction catalytique est la suivante :



Pour étape d'adsorption nous avons un équilibre avec la constante  $K_{ads}$ .

L'équation de vitesse est :  $r = k'[A_{ads}]$  où  $k'$  est la constante de vitesse.

$$K_{ads} = \frac{[A_{ads}]}{P_{A_{gaz}} \cdot [\text{site libre}]} \Rightarrow [A_{ads}] = K_{ads} P_{Agaz} \cdot [\text{site libre}]$$

$$D'où \quad r = k' K_{ads} P_{Agaz} \cdot [\text{site libre}] \quad (4).$$

Cette équation (4) diffère de l'équation (1) ou niveau du produit  $k'K_{ads}$ . La constante de vitesse  $k'$  obéit à l'équation d'Arrhénius.

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

La constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$  obéit à l'équation de van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_{\text{ads}}}{dT} = \frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT^2} \sim \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

Soit  $k^1 = k' K_{\text{ads}} \Rightarrow \frac{d \ln k^1}{dT} = \frac{d \ln k'}{dT} + \frac{d \ln K_{\text{ads}}}{dT} = \frac{d \ln r}{dT}$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} = \frac{d \ln r}{dT} = \frac{E + \Delta H_{\text{ads}}}{RT^2}$$

La dépendance énergétique de la réaction sera donc

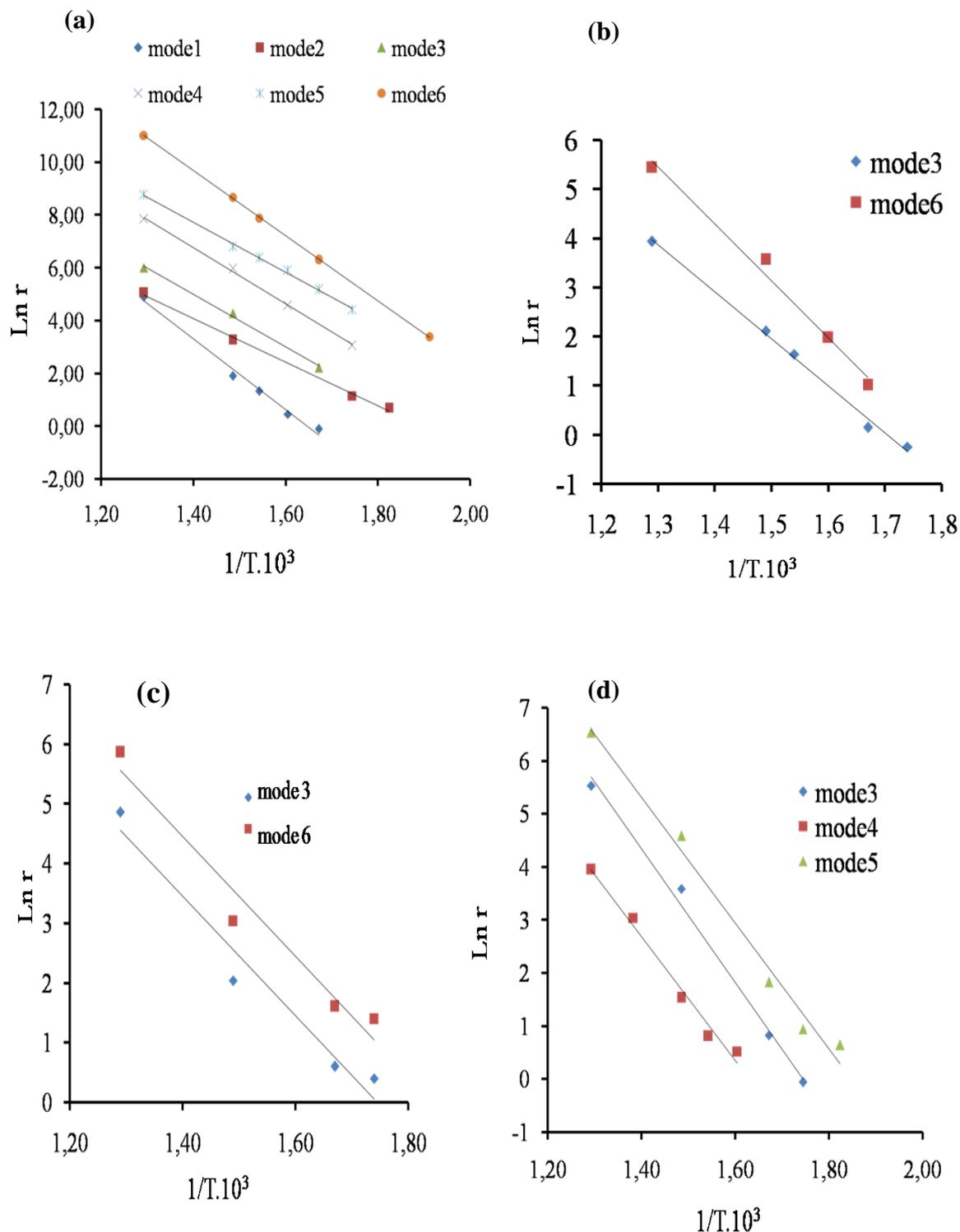
$$E_{\text{apparent}} = E + \Delta H_{\text{ads}}$$

Mais comme  $\Delta H_{\text{ads}} < 0$  donc  $E_{\text{apparent}} < E$ . Ceci explique pourquoi les réactions catalysées se réalisent plus rapidement que les réactions en phase homogène.

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie apparente d'activation pour la réaction de constante du MCP sur nos différents catalyseurs.

Soit  $k^1 = A e^{-E_a/RT}$  (5)

Le tracé du graphe  $\ln k^1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$  ce qui correspond à une droite, dont la pente donne accès à l'énergie apparente d'activation, qui constitue un élément essentiel dans la comparaison des réactivités de nos systèmes catalytiques.



**Fig.III.38.** Tracés du graphe  $\text{Ln } k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  .a) rapport Si/Fe=30, b) rapport Si/Fe=60, c) rapport Si/Fe=10, d) rapport Si/Fe=20 avec différents modes opératoires.

Le tableau III.6 présente les valeurs d'énergie apparentes d'activation, la température du début de réaction et le facteur pré-exponentiel A pour les catalyseurs Fe-KIT-6.

Précurseur nitrate de fer				
Catalyseurs	Ea (Kcal/mole)	T. Début de réaction (T°C)	Log A	A (s <sup>-1</sup> )
Si/Fe = 30				
Fe-KIT-6 mode1	27	325	9.7	1.6.10 <sup>4</sup>
Fe-KIT-6 mode2	16.5	275	2.1	8.5
Fe-KIT-6 mode3	20	325	4.2	7.2.10 <sup>1</sup>
Fe-KIT-6 mode4	21.5	300	6	4.0.10 <sup>2</sup>
Fe-KIT-6 mode5	19	300	4.29	7.2.10 <sup>3</sup>
Fe-KIT-6 mode6	25	250	8.38	4.3.10 <sup>3</sup>
Si/Fe = 60				
Fe-KIT-6 mode3	19	300	4.29	7.2.10 <sup>1</sup>
Fe-KIT-6 mode6	23	325	8.35	4.2.10 <sup>3</sup>
Si/Fe = 20				
Fe-KIT-6 mode3	25	300	8.9	7.3.10 <sup>3</sup>
Fe-KIT-6 mode4	23	350	6.62	7.4.10 <sup>2</sup>
Fe-KIT-6 mode5	23.5	275	8.1	3.2.10 <sup>3</sup>
Si/Fe = 10				
Fe-KIT-6 mode3	36.8	400	14.81	2.7.10 <sup>6</sup>
Fe-KIT-6 mode6	24.7	325	7.87	2.6.10 <sup>3</sup>

**Tableau III.6.** Valeurs des énergies apparentes d'activation, de la température de début de réaction et le facteur de fréquence (S<sup>-1</sup>).

#### III.4.1.4. Effet de compensation

L'effet de compensation est observé, en catalyse homogène et hétérogène, lorsque les valeurs expérimentales du facteur pré-exponentiel  $A$  et de l'énergie apparente d'activation  $E_a$  obéissent à une relation linéaire simple, de type :  $\ln A = a E_a + b$ . Cet effet est généralement observé, soit dans le cas d'une même réaction sur des catalyseurs différents, soit dans le cas d'un même catalyseur, pour des réactions différentes. Nous avons tracé le graphe  $\ln A = f(\ln E_a)$  et  $\ln A = f(E_a)$  Figure III.39 à partir des valeurs de  $E_a$  et  $A$  sur les catalyseurs Fe-KIT-6. En catalyse hétérogène, cette relation linéaire entre l'énergie apparente d'activation et le facteur pré-exponentiel est appelée l'effet de compensation.

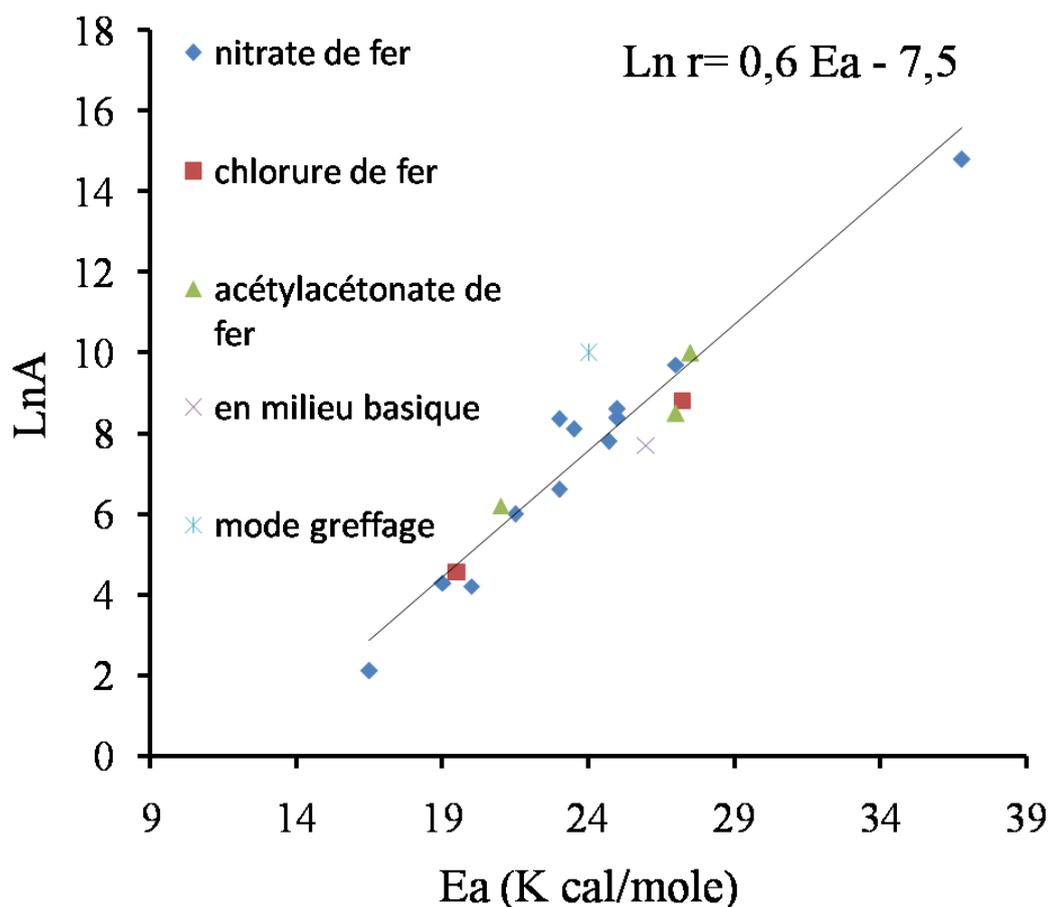


Fig.III.39. Variation de  $\ln A$  en fonction d' $E_a$  sur les catalyseurs Fe/KIT-6.

### III.4.2. Catalyseurs obtenus par la synthèse hydrothermale avec le chlorure de fer comme précurseur en milieu acide

#### III.4.2.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction

Dans le Tableau III.7 sont renions l'activités catalytique de ces catalyseurs à base de fer supportés sur la matrice mésoporeuse KIT-6, en employant le précurseur chlorure de fer avec deux rapport de Si/Fe = 20 et 10, caractérisé par les valeurs des pourcentages de conversion totale ( $\alpha$  %), les sélectivités dans les réactions secondaire de craquage ( $S_c$  %), l'élargissement ( $S_E$  %) et la réaction principale d'ouverture, ainsi les vitesses spécifiques exprimé en « n mole/g.s » de cycle du méthylcyclopentane en fonction de la température de réaction

T°C	$\alpha$ %	r (nmole/g.s)	Précurseur Chlorure de fer					
			C1	nH	Benzène	$S_c$ %	$S_o$ %	$S_e$ %
20 FeC-KIT-6								
200	0.1	0.7	61.4	38.5	0	61.4	38.5	0
250	0.09	0.6	61.6	38.3	0	61.6	38.3	0
300	0.1	1.2	77.9	22.0	0	77.9	22	0
350	0.3	2.8	99.3	0.6	0	99.3	0.6	0
400	1.7	12.7	92.4	2.2	5.27	92.4	2.2	5.2
500	16.6	122	95.5	0.1	4.30	95.5	0.1	4.3
10FeC-KIT-6								
200	0.1	0.7	64.5	35.43	0	64.5	35.4	0
250	0.09	0.6	69.7	30.27	0	69.7	30.2	0
300	0.1	0.7	71	28.99	0	71	28.9	0
350	0.17	1.2	87	10.88	0	87	10.8	0
400	1.02	7.4	87.4	3.21	9	87.4	3.2	9
500	17.5	128.6	96.5	0.14	3	96.5	0.1	3

**Tableau III. 7.** La conversion totale ( $\alpha$  %); les sélectivités dans les réactions secondaires de craquage ( $S_c$  %), d'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et d'ouverture de cycle; les vitesses spécifiques exprimées en « nmole/g.s » en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs de FeC/KIT-6 synthésisés avec le précurseur de fer dans les rapports de Si/Fe = 20-10.

La réactivité des catalyseurs croit avec la température de la réaction. A basse température, entre 200 et 275°C, les catalyseurs donnent une très faible conversion du MCP. Ils arrivent à convertir environ 0.1% de MCP à partir de 300°C. A 400°C, les catalyseurs 20FeC-KIT-6 et 10FeC-KIT-6 présente une conversion d'environ 1%. Puis, à 500°C, une conversion d'environ 17% est obtenue pour les catalyseurs de FeC-KIT-6 avec les rapports Si/Fe = 20 et 10. Nous avons conclu que l'augmentation de la teneur en fer n'a pas ajouté une augmentation significative de l'activité catalytique.

Le Tableau III.8 suivant présente les valeurs d'énergie apparentes d'activation, la température du début de réaction et le facteur pré-exponentiel A pour les catalyseurs FeC-KIT-6.

**Tableau III.8.** Données cinétiques obtenus avec le catalyseur à base de chlorure de fer.

Catalyseurs	Ea (Kcal/mole)	Précurseur chlorure de fer		
		T(°C) Début de réaction	Log A	A (s <sup>-1</sup> )
<b>20FeC-KIT-6</b>	19,5	275	4,56	9,5 10 <sup>1</sup>
<b>10FeC-KIT-6</b>	27,2	325	8,81	6,7 10 <sup>3</sup>

Augmentation de la température de la réaction conduit à une augmentation de la sélectivité vers la réaction de craquage; de 60% à 200°C jusqu'à 99% à 500°C pour les catalyseurs FeC-KIT-6 étudiés. Il est apparu clairement que la réaction de craquage était dominante dans les catalyseurs de Fe-KIT-6 synthétisé par voie directe, quelle que soit la température de la réaction avec la formation de C1 comme produit de craquage. La sélectivité dans la réaction d'ouverture du cycle avec la formation de nH diminue de 38% à 0.1% avec l'augmentation de la température. Ces résultats montrent que le catalyseur à basse température présente des sites actifs de Fe<sup>3+</sup> en coordination tétraédrique, responsable de la formation de nH avec une aptitude pour la rupture C-C dans les positions secondaires-tertiaires (formation de n-H). L'apparition du benzène parmi les produits d'agrandissement de cycle n'a lieu qu'à haute température.

**III.4.3. Catalyseurs obtenus par la synthèse hydrothermale avec acétylacétonate de fer comme précurseur en milieu acide****III.4.3.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction**

Tableau III.9 regroupé l'activité catalytique de ces catalyseurs, caractérisée par les valeurs des pourcentages de conversion totale ( $\alpha$  %), les sélectivités dans les réactions secondaires de craquage ( $S_c$  %), d'élargissement de cycle ( $SE$  %) et la réaction d'ouverture de cycle, ainsi les vitesses spécifiques. Les activités les plus marquantes sont obtenues sur le catalyseur FeA-KIT-6 avec un rapport Si/Fe = 20, en employant le précurseur d'acétylacétonate de fer. C'est le système le plus actif. Une conversion importante de l'ordre 2% à 350°C est obtenue, alors que les autres catalyseurs donnent des conversions faibles (entre 0.1 et 0.2 %). En augmentant la température, on augmente l'activité catalytique pour tous les catalyseurs. Les catalyseurs 40FeA-KIT6 et 10FeA-KIT-6 présentent un comportement catalytique comparable. Une augmentation de la teneur en fer conduit à une augmentation de l'activité catalytique, cette dernière a été observée sur les catalyseurs 40FeA-KIT-6 et 20FeA-KIT-6. On observe que les catalyseurs préparés à partir de l'acétylacétonate de fer, avec un rapport Fe/Si= 20 (2.5%) présentent des activités supérieures à celles des mêmes catalyseurs préparés à partir des nitrate et chlorure de fer correspondants. Ceci peut s'expliquer par la force d'interaction entre la phase active et le support qui conduirait à une grande surface spécifique et à une pénétration plus profonde du précurseur dans les pores du support créant ainsi plus de sites actifs. Une surface spécifique élevée favorise les rencontres avec les réactifs, d'où un grand nombre de sites réactionnels présents. Ainsi, les particules de fer de taille suffisamment petite, monodispersées et stables, ont une bonne efficacité catalytique. Par contre les catalyseurs synthétisé selon le précurseur de nitrate ou de chlorure de fer doit générer une quantité des particules de d'oxydes de fer qui occupent seulement une partie de la surface en bouchant éventuellement certains sites actifs (analyses de BET). Qui conduit une faible conversion catalytique. Selon V.R.Elias et al. [51] l'utilisation du précurseur à base de nitrate de fer conduit à la formation de grands agrégats d'oxydes de fer qui contribuent à diminuer à la fois la surface et la régularité de la structure. L'introduction de  $FeCl_3$  dans le support ZSM-5 conduit à boucher les pores de matériaux poreux [23]. Cette amélioration des performances catalytiques est directement attribuée à l'accroissement de la surface spécifique des catalyseurs, à la nature du précurseur utilisé et à la teneur en Fe. Il semblerait que l'utilisation

du précurseur acétylacétonate permette d'avoir une grande surface spécifique avec une mésoporosité uniforme et une meilleure accessibilité des réactifs vers les sites actifs.

T°C	$\alpha\%$	r (nmole/g.s)	C1	nH	Benzène	Sc%	So%	Se%
<b>40 FeA-KIT-6</b>								
200	0.1	0.73	64.22	35.78	0	64.22	35.78	0
250	0.1	0.79	58.42	41.58	0	58.42	41.58	0
300	0.1	0.80	63.21	36.79	0	63.21	36.79	0
350	0.17	1.26	82.51	17.49	0	82.51	17.49	0
400	1.44	10.58	93.89	2.84	0	93.89	2.84	0
500	18.30	134.07	97.13	2.84	0	97.13	2.84	0
<b>20FeA-KIT-6</b>								
200	0.9	0.67	65.35	34.65	0	65.35	34.65	0
250	0.11	0.8	58.6	41.4	0	58.6	41.4	0
300	0.50	3.6	93.1	6.8	0	93.1	6.8	0
350	2.8	20.7	96.5	1.6	1.7	96.5	1.6	1.7
400	6.4	46.8	98.5	0.4	1.4	98.5	0.4	1.4
500	43.4	317.9	94.8	0.07	5.1	94.8	0.07	5.1
<b>10FeA-KIT-6</b>								
200	0.08	0.62	66.94	33.06	0	66.94	33.06	0
250	0.08	0.58	70.54	29.46	0	70.54	29.46	0
300	0.1	0.7	96.2	30.8	0	96.2	30.8	0
350	0.2	1.5	87.5	12.5	0	87.5	12.5	0
400	0.9	6.6	89.7	2.0	5.0	89.7	2.0	5.0
500	18.3	134.4	95.1	0.1	8.1	95.1	0.1	8.1

**Tableau III.9.** Activité catalytique ( $\alpha\%$ ), Sélectivité ( $S_c\%$ ), ( $S_e\%$ ), ( $S_o\%$ ), Vitesses spécifiques exprimées en « nmole/g.s » en fonction de la température de réaction.

Le Tableau III.10 présente les valeurs des énergies apparentes d'activation, la température du début de réaction et le facteur pré-exponentiel  $A(s^{-1})$  pour les catalyseurs FeA-KIT-6.

**Tableau III.10.** Données cinétiques obtenus à partir du catalyseur synthétisé avec l'acétylacétonate de fer.

Précurseur acétylacétonate de fer					
Catalyseurs	Ea (Kcal/mole)	T(°C) Début de réaction	Ln A	A (s <sup>-1</sup> )	
40FeA-KIT-6	27.5	325	10	2.2.10 <sup>4</sup>	
20FeA-KIT-6	21	275	6.2	5.3.10 <sup>2</sup>	
10FeA-KIT-6	27	325	8.5	5.2.10 <sup>3</sup>	

Comme déjà mentionné dans le paragraphe précédent, l'augmentation de la température du test catalytique permet globalement d'obtenir à la fois une augmentation de la sélectivité de la réaction de craquage et une diminution de la sélectivité de la réaction d'ouverture de cycle du MCP. Quelle que soit la température de réaction, la distribution des produits de craquage (C1-C5), montrent l'obtention d'un seul produit, le C1, formé parmi les produits de craquage avec un pourcentage important et il devient majoritaire à haute température. De ce fait, la réaction secondaire de craquage est dominante sur les catalyseurs monométalliques à base de Fe. La sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP a diminué avec l'accroissement de la température de la réaction. On observe la formation majoritaire de nH parmi les produits d'ouverture de cycle. Comme déjà vu précédemment, les ions Fe<sup>3+</sup> en coordination tétraédrique, responsables de la création des sites actifs, ont la puissance de rompre la liaison endocyclique dans la position de Carbone secondaire –Carbone tertiaire (la formation de nH). Dans le cas des catalyseurs étudiés, il ressort des performances observées que tous les catalyseurs, quels que soient le précurseur et la teneur de fer sont sélectifs vers l'ouverture de cycle du MCP mais avec des faibles valeurs de conversions du MCP. A basse température (200-400°C), le catalyseur n'a pas une sélectivité vers la réaction d'agrandissement de cycle. Quand la température augmente, les catalyseurs 20FeA-KIT-6 et 10FeA-KIT-6 ont une sélectivité vers la réaction d'agrandissement de cycle avec la formation de benzène (réaction de déshydrogénation puis de cyclisation directe n-H).

### III.4.4. Etude de l'évolution de l'activité et de la sélectivité catalytique en fonction de la température des catalyseurs Fe-KIT-6 synthétisés par la méthode hydrothermale en milieu basique

Nous avons étudié les catalyseurs synthétisés en milieu basique grâce à l'addition de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . L'étude de l'activité catalytique a été exprimée par la conversion du MCP ( $\alpha\%$ ) en fonction de la température de la réaction ; avec la sélectivité vers les réactions de craquage, d'ouverture et d'élargissement, respectivement :  $S_c\%$ ,  $S_o\%$  et  $S_E\%$ . Les résultats sont présentés dans le Tableau III.11.

Température	r (nmole/g.s)	$\alpha\%$	$S_c\%$	$S_o\%$	$S_E\%$
200	0.6	0,09	60,80	39,20	0
225	0.6	0,08	66,10	33,90	0
250	0.6	0,09	63,88	36,12	0
300	1.7	0,10	61,66	38,34	0
325	1.1	0,15	74,94	25,06	0
350	1.8	0,26	84,74	15,26	0
400	7	0,99	88,91	3,91	7
450	34	4,67	92,76	0,89	6
500	149	20,35	95,39	0,17	4

**Tableau III.11.** Résultats expérimentaux obtenus à partir du MCP en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs de Fe-KIT-6 synthétisé en milieu basique.

Nous avons constaté que l'accroissement de la température de la réaction conduit à l'augmentation de la conversion totale du MPC. A basse température, entre 200-450°C, la conversion est faible <5%. Ensuite, l'activité augmente à 20% à 500°C. Le C1 est parmi le produit de craquage. Le nH est parmi les produits d'ouverture de cycle et le benzène est le produit d'élargissement de cycle. La valeur de l'énergie apparente d'activation pour ce catalyseur est de 26 Kcal/mole avec le facteur de fréquence égale  $7.7 \text{ s}^{-1}$ . Dans ces expériences nous avons observé la présence d'oléfines en faible quantité. La sélectivité en C1 varie de 60% à 200°C jusqu'à 95% à 500°C. La sélectivité d'ouverture de cycle, avec la formation de nH, diminue de 39 % à 0.1% avec l'augmentation de la température. Ces résultats montrent que le catalyseur à basse température présente des sites actifs de  $\text{Fe}^{+3}$  en site tétraédrique, d'une puissance importante pour la rupture C-C dans les positions

secondaires-tertiaires (formation de n-H). A basse température, 200°C, le catalyseur 10FeN-KIT-6 en milieu acide, donne une sélectivité de 40% vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP, c'est presque la même sélectivité, (39.2%), pour le catalyseur 8FeN-KIT-6 en milieu basique. Il est d'ailleurs important de noter que l'addition de NH<sub>4</sub>OH ne conduit à aucune variation sur la performance catalytique en termes de la sélectivité.

A basse température (200-400°C), le catalyseur n'a pas une sélectivité pour la réaction d'agrandissement de cycle.

#### III.4.5. Etude de l'évolution de l'activité et de la sélectivité catalytique en fonction de la température pour des catalyseurs synthétisés par la méthode de greffage

Le Tableau III.12 présente l'activité et la sélectivité catalytique, la vitesse de la réaction pour le catalyseur à base de fer supporté sur la matrice mésoporeuse KIT-6, en fonction de la température de la réaction.

T°C	α%	r (nmole/g.s)	Feg/KIT-6 greffage							
			Lnr	C1	C3	nH	Benzène	Sc%	So%	Se%
200	0.4	2.9	0.4	16.7	76.0	7.2	0	92.7	7.2	0
250	0.4	3.4	0.5	90.8	1.2	7.9	0	92	7.9	0
300	6.3	46.4	-1.6	99.5	0	0.4	0	99.5	0.4	0
350	4.4	32.8	1.5	99.9	0	0.08	0	99.9	0.08	0
400	89	652	2.8	99.9	0	0.01	0	99.9	0.01	0
500	97.8	716.4	2.8	100	0	0	0	100	0	0

**Tableau III.12.** Activité et sélectivité catalytiques pour la réaction du MCP en fonction de la température de réaction sur le catalyseur synthétisé par la méthode de greffage.

Nous avons constaté que l'accroissement de la température de la réaction conduit de manière inexorable à l'augmentation de la conversion totale du MPC. A basse température, entre 200-350 °C, la conversion est faible <5%. Au fur et à mesure, l'activité a été augmentée jusqu'à 97% à 500°C. L'activité catalytique, pour les catalyseurs synthétisés par la méthode de greffage, est plus importante que pour ceux synthétisés par la voie hydrothermale. Cette augmentation peut être liée au contact direct de la phase active et le support et aussi à la présence le Fe dans la coordination octaédrique sur le support du catalyseur. Nous avons obtenu comme produit de la réaction de conversion du MCP pour le catalyseur Fe-KIT-6, le C1 parmi les produits de craquage. Dans ce cas, les catalyseurs favorisent la réaction de

déméthylation. Le n-H parmi les produits d'ouverture de cycle du MCP, le benzène parmi les produits d'élargissement et des oléfines en faible quantité.

La sélectivité catalytique dans la réaction de craquage avec la formation de C1-C5, est dominante pour ce catalyseur qui ont été préparé par greffage. La sélectivité varie de 92% à 200°C jusqu'à 100% à 500°C. Ces résultats montrent que la présence des ions  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique avec la présence des oligomères d'espèces ferrique sur la surface du support exaltent la réaction de craquage liée aux processus répétitifs de la rupture des liaisons de carbone-carbone. La sélectivité dans la réaction d'ouverture avec la formation de n-H diminue de 7% à 0% avec l'augmentation de la température. Ces résultats montrent que le catalyseur à basse température présente des sites pour l'ouverture du cycle dans les positions secondaires-tertiaires (formation de n-H) mais ceux-ci sont soit en faible quantité soit peu réactifs. La sélectivité catalytique vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP des catalyseurs synthétisés par la technique de greffage est plus faible que celle des catalyseurs synthétisés par le procédé hydrothermale. Ceci peut s'expliquer par la présence de  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique situé sur la surface du catalyseur. Entre 200 et 400°C, le catalyseur n'a pas une sélectivité pour la réaction d'agrandissement de cycle. Au fur et au mesure que la température augmente, la réaction de déshydrogenation du MCP a lieu avec la formation de benzène.

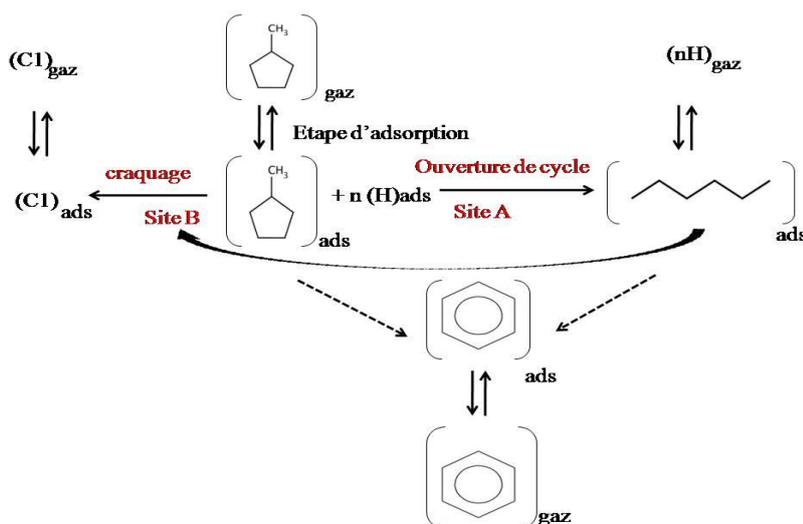
## II.5. Discussion

Nos résultats montrent que, quel que soit le mode de préparation de ces catalyseurs, la réaction de contact du MCP ne conduit qu'à la formation de C1 et de n-H. Nous allons expliquer ce résultat. Tout d'abord la surface de nos catalyseurs est très hétérogène. Elle est composée de différents types de sites localisés sur les terrasses, les coins ou les arêtes des agrégats et de plus l'ion  $Fe^{3+}$  peut être en coordination tétraédrique ou octaédrique. Il s'ajoute aussi que l'ensemble de ces sites peut présenter des caractères soit métallique soit acide. Supposons, par exemple, que la concentration de deux sites A et B soit  $C_A$  et  $C_B$  et que les énergies d'activation pour notre réaction soit sur ces 2 sites  $E_A$  et  $E_B$ . Donc la vitesse de la réaction sera alors :

$$r = k ( C_A e^{-E_A/RT} + C_B e^{-E_B/RT} )$$

Où  $k$  est la constante de vitesse.

Si le site A est le plus actif, alors l'énergie  $E_A$  sera plus faible que  $E_B$ . Si la concentration  $C_A$  et  $C_B$  sont comparables alors le premier terme sera plus important que le second. La réaction se produira principalement sur le site A et la mesure de l'énergie d'activation sera voisine de la valeur faible de  $E_A$ . De toute façon la réaction aura lieu sur les sites les plus actifs [52,53]. Avec cette hétérogénéité de la surface prise en compte regardons maintenant notre schéma réactionnel :



**Schéma 1.** Proposition d'un chemin réactionnel. La réaction a lieu sous un large excès d'hydrogène, noté  $(H)_{ads}$

Dans notre cas les sites A et B ont un caractère métallique car dans le cracking nous ne formons que du C1 et nous n'avons pas de formation d'alcane ramifiés ni de benzène à basse température.

La différence entre nos sites A et B est que le site B est ici le plus actif et que nous pouvons suggérer que l'énergie de la liaison Fe-(HC)<sub>ads</sub> y est la plus forte. N'oublions pas que le fer donne facilement des carbures. Donc le site B doit être localisé sur les coins ou marches des cristallites et le site A semblerait localisé sur les tresses de ces agrégats.

- **Explication du craquage**

Nous avons déjà observé, en catalyse métallique, la formation principale de C1 dans les réactions de craquage. C'est le cas avec Ir, Rh et Re par exemple. Bien sûr l'importance relative de cette réaction de craquage dépend fortement de la conversion. Sur les métaux, pour obtenir du craquage extensif nous devons travailler à des conversions  $\alpha > 30\%$  alors qu'avec nos catalyseurs, même à faible conversion, nous obtenons du craquage extensif. Ceci est dû à la forte affinité du fer pour le carbone. Nous pouvons proposer, pour la réaction d'hydrocraquage une rupture C-C d'un précurseur dicarbène<sup>1-2</sup> donnant deux métallacarbynes [54]

Sur Fe, comme sur Ni, nous le verrons par la suite, pour bien expliquer l'excès de C1 formé, il a été proposé par Gault [54] la présence de multiples liaisons avec la surface avant désorption. Alors seul le C1 désorbe.

Cette proposition de mécanisme est en accord avec les résultats obtenus lors des réactions d'échange H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> du CH<sub>4</sub>. En effet sur le fer, le (CD<sub>4</sub>)<sub>gaz</sub> est un produit formé important, ce qui signifie que le méthane est très fortement adsorbé sur le fer [55,56].

Par ailleurs nous pouvons mentionner que nous n'avons pas de site d'aromatization, car cette réaction n'a lieu, sur nos catalyseurs, qu'à haute température où dans ce cas la thermodynamique intervient. En effet, en augmentant la température, le réactif et les produits de la réaction se déshydrogène. La réaction de déshydrogénation est endothermique. Ensuite quand nous avons des oléfines sur la surface, soit la réaction de cyclisation 1-6 directe à partir du nH se produit soit la réaction d'agrandissement directe du MCP à lieu. Avec nos catalyseurs la force motrice est dans ce cas la température pour conduire à la formation du benzène. D'autre part nous devons noter que la liaison C<sub>II</sub>-C<sub>III</sub> est la seule à être rompue dans le MCP et cette réaction conduit à la formation de nH.

- Explication des données cinétiques

Expliquons tout d'abord les valeurs trouvées en ce qui concerne le facteur pré-exponentiel

$A$  ( $s^{-1}$ ). La plupart des valeurs de  $A$  ( $s^{-1}$ ) pour des réactions en phase gazeuse, mono ou biomoléculaires sont de l'ordre de  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$ . En effet, voir l'annexe équation (9) et (9'). La constante de vitesse

$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger$  où  $K^\ddagger$  est la constante d'équilibre entre le réactif et l'état de transition, où

$$\frac{k_B T}{h} = \frac{J K^{-1} \cdot K}{J \cdot S} = \frac{1.23 \cdot 10^{-23} \cdot T}{6.626 \cdot 10^{-34}} \cong 2 \cdot 10^{10} s^{-1}$$

Pour  $T^\circ C = 227^\circ C$  donc  $500K$   $\frac{k_B T}{h} = 10^{13}$

Quand la réaction est catalysée les valeurs trouvées sont plus faibles [57]. En effet les réactions de surface sont composées d'une série de réactions consécutives :

- L'adsorption sur le site actif, qui va consister pour nous en une série d'étapes de déshydrogénation (rupture des liaisons C-H).
- La réaction de surface. Cette étape implique les ruptures C-C. A ce stade il y a réarrangement et/ou craquage.
- La désorption des produits de la réaction. Avec la réhydrogénation des espèces adsorbées.

Selon l'équation d'Arrhénius nous avons la constante de vitesse  $k$  où le **facteur pré-exponentiel est  $A$  ( $s^{-1}$ )**. Soit l'équation :

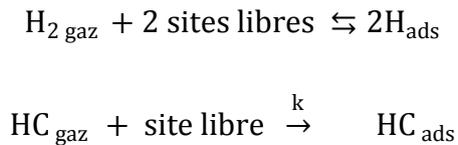
$$k = A e^{-E/RT}$$

Avec  $A = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_\ddagger}{q_g q_s}$

Dans nos conditions expérimentales, la concentration en atomes d'hydrogène adsorbés reste constante car nous avons un très large excès d' $H_2$  par rapport au MCP. Le rapport des pressions partielles est d'environ  $150 \sim 760/5 = P_{H_2}/P_{MCP}$ . Nous aurons une pseudo constante

de vitesse car le taux de recouvrement de la surface en hydrogène ( $\Theta_H$ ) reste constante. Considérons tout d'abord l'étape d'adsorption comme étant l'étape lente.

Notre réaction est la suivante. HC (hydrocarbure ; c'est le MCP)



(Ici on ne précise pas encore le nombre de site d'adsorption pour HC).

$$-\frac{dP_{\text{HC}}}{dt} = k\theta_0 P_{\text{H}_2} P_{\text{HC}} = k' P_{\text{HC}} \cdot \theta_0$$

$k'$  : Pseudo constante de vitesse.

$\theta_0$  : La fraction libre de surface.

D'après [57] la valeur de  $A(\text{s}^{-1})$  est entre  $10^2$  et  $10^4$  lorsque l'adsorption est l'étape lente.

Nos résultats se décomposent en 2 classes avec :

$A\text{s}^{-1} = 1.3 \cdot 10^6$ . Les valeurs expérimentales étant comprises entre  $10^4$  et  $10^6$ .

$A\text{s}^{-1} = 1.8 \cdot 10^3$ . Les valeurs expérimentales étant comprises entre  $10^2$  et  $10^3$ .

Nous allons maintenant expliquer pour les valeurs trouvées pour le facteur de fréquence sont faible.

Tout d'abord nous vu que la constante de vitesse  $k = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger$  selon la cinétique de l'état de transition.

On peut alors écrire  $k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$

Nous avons observé la présence d'un effet de compensation dans nos expériences pour la même réaction, sur des catalyseurs différents. Nous avons une relation linéaire entre  $A(\text{s}^{-1})$  et  $E(\text{kcal/mole})$  soit  $\text{Ln } A = aE + b$ . où  $a$  et  $b$  sont des constantes ceci signifie que  $k$  et aussi  $K^\ddagger$  sont constants donc que  $\Delta S^\ddagger$  varie linéairement en fonction de  $\Delta H^\ddagger$ . Comme  $\frac{k_B T}{h}$  est constant,  $\text{Ln } A$  et  $E$  sont donnés par les équations suivantes [58<sup>a</sup>]

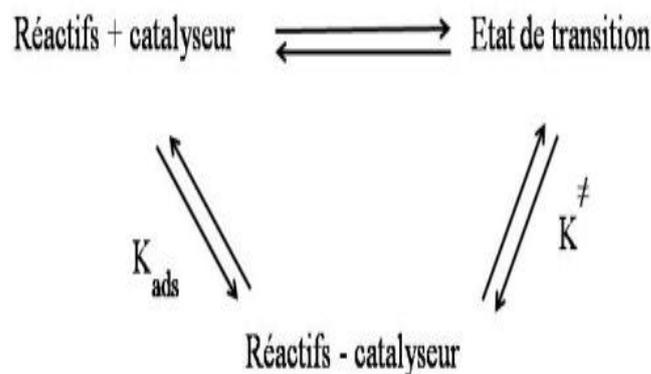
$$\text{Ln } A = c \Delta S^\ddagger + d$$

$$E = \Delta H^\ddagger + e$$

Où c, d et e sont des constantes.

D'après nos résultats la variation  $\Delta S^\ddagger$  doit être faible dans notre cas.

De plus, considérons le schéma suivant pour une réaction catalysée. Supposons qu'il y ait un équilibre entre les réactifs en phase gazeuse et les réactifs chimisorbés dans les réactifs en phase gazeuse plus le catalyseur sont aussi en équilibre physique avec le complexe dans l'état de transition.



Nous avons donc pour la conversion des réactifs :

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot K_{ads} K^\ddagger$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{(\Delta S_{ads}^0 + \Delta S^\ddagger)/R} \cdot e^{-(\Delta H_{ads}^0 + \Delta H^\ddagger)/RT}$$

La somme  $(\Delta H_{ads}^0 + \Delta H^\ddagger)$  donne les valeurs de E et la plus grande variation est au niveau de  $\Delta H_{ads}^0$  et non de  $\Delta H^\ddagger$ . Quand l'énergie d'adsorption augmente donc E diminue et il y a une décroissance correspondante dans  $\Delta S_{ads}^0 + \Delta S^\ddagger$  et donc dans la valeur de A ( $s^{-1}$ ). Ceci explique les faibles valeurs obtenues pour A( $s^{-1}$ ) car les énergies d'adsorption de l'hydrocarbure sur le fer sont importantes puisque ce métal peut former des carbures. Une seconde approche peut aussi permettre d'expliquer les faibles valeurs de A( $s^{-1}$ ) [57].

Supposons que l'étape d'adsorption soit l'étape lente dans le cas le facteur de fréquence sera directement corrélé à la vitesse de collision des molécules gazeuses à la surface du catalyseur

Soit :  $\bar{V}_{\text{coll}} = \frac{1}{4} \cdot \bar{V} \cdot n$  (équation 4)

Et dans ce cas les valeurs obtenues pour  $A(\text{s}^{-1})$  sont entre  $10^2$  et  $10^4 \text{ sec}^{-1}$ .

### Conclusion partielle

A travers cette étude, sur des catalyseurs à base de fer supportés sur la charpente mésoporeux KIT-6 :

Les résultats des diffraction des rayons X obtenus à partir des catalyseurs Fe/KIT-6, avec différents rapports de Si/Fe = 60- 30- 20- 10, montrent l'absence des pics correspondant aux ions fer pour tous les catalyseurs quelles que soient les conditions opératoires utilisées. D'après ces résultats nous pensons que : soit la quantité de métal introduite est trop faible, soit le métal est hautement dispersé, de façon homogène sur le support et Soit le Fe est localisé à l'intérieur de la matrice de silice KIT-6.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K, pour tous les catalyseurs Fe/KIT-6 qui ont été préparés par la méthode hydrothermale selon nos conditions de synthèse, présentent des hystérésis d'adsorption-désorption. Elles peuvent être classées comme étant des isothermes de type IV selon la classification IUPAC, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Le changement d'ordre et de durée entre l'addition du précurseur du métal et du précurseur de silice n'affecte pas sur la structure et la texture des catalyseurs. L'augmentation de la durée de la cristallisation conduit à l'obtention de larges pores et l'augmentation de la température de cristallisation semble favoriser la diminution de la surface spécifique en raison de la décomposition du surfactant. Ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation, la structure inorganique devient alors plus condensée, plus dense, et on observe une diminution de l'épaisseur des parois engendrant une augmentation du diamètre des pores. L'augmentation de la teneur en Fe pour les catalyseurs Fe/KIT-6 avec différents rapports conduit à la diminution de la surface spécifique ainsi que du volume poreux et du diamètre de pore. Ceci est probablement dû à l'existence de particules de Fer sur la matrice mésoporeuse KIT-6 sous forme d'agrégats où le Fer est incorporé à l'intérieur des mésopores de KIT-6. Les techniques des caractérisations (UV-Vis et RPE) montrent la présence des atomes de Fer en coordination tétraédrique et octaédrique avec l'apparition de petits amas oligomériques de  $Fe_mO$  dans le cadre du KIT-6 avec la formation de la liaison Fe-O-Si. En milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase bien ordonnée. En milieu basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'entités plus volumineuses.

L'analyse des produits formés dans la réaction de conversion du méthylcyclopentane en présence des catalyseurs monométalliques à base de fer supportés sur la charpente KIT-6 synthétisés selon différentes modes opératoires avec différents teneur en fer, montre que le n-hexane est le seul produit en C<sub>6</sub> obtenu parmi les produits d'ouverture du cycle du MCP et que le C<sub>1</sub> est le produit dominant parmi les produits secondaires de craquage. Ceci a été observé dans un large domaine de températures. Le benzène est le seul produit formé à haute température parmi les produits d'élargissement de cycle. L'Augmentation de la température de réaction favorise l'augmentation de l'activité catalytique dans tous les catalyseurs étudiés..

La présence des ions isolés Fe<sup>+3</sup>, en coordination tétraédrique, créés des sites actifs qui ont la puissance de rompre la liaison endocyclique Carbone-Carbone dans la position de Carbone secondaire –Carbone tertiaire qui va conduire à la formation de n-hexane. Donc la formation de nH est dépendante de l'existence des espèces d'ions isolés de fer en coordination tétraédrique incorporés dans le cadre de KIT-6 et indépendante de la méthode de préparation et de la nature du support. Il ressort des performances observées que tous les catalyseurs, quel que soit le procédé de la synthèse, sont 'sélectifs' pour l'ouverture de cycle du MCP. La réaction de craquage dépend fortement de la conversion. Sur les métaux, pour obtenir du craquage extensif nous devons travailler à des conversions  $\alpha > 30\%$  alors qu'avec nos catalyseurs, même à faible conversion, nous obtenons du craquage extensif. Ceci est dû à la forte affinité du fer pour le carbone. A basse température, aucune trace de produits de la réaction d'agrandissement de cycle n'est obtenue sur les catalyseurs de Fe/KIT-6. Ces catalyseurs n'ont pas une sélectivité vers la réaction d'agrandissement de cycle. Ce qui sous-entend que ces catalyseurs ne présentent pas une forte acidité. Dès la température augmente, le produit d'élargissement benzène apparaît (réaction de déshydrogénation). C'est thermodynamique.

L'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la teneur de fer dans la charpente KIT-6. L'addition de NH<sub>4</sub>OH ne conduit à aucune variation sur la performance catalytique en termes de la sélectivité.

Les catalyseurs préparés selon la voie hydrothermale à partir de précurseur d'acétylacétonate de fer, avec un rapport Si/Fe= 20 (2.5%) présentent des activités supérieures à celles des mêmes catalyseurs préparés à partir des nitrate et chlorure de fer correspondants. Ceci peut s'expliquer par la force d'interaction entre la phase active et le support qui conduirait à une grande surface spécifique et à une pénétration plus profonde du précurseur

dans les pores du support créant ainsi plus de sites actifs. Une surface spécifique élevée favorise les rencontres avec les réactifs, d'où un grand nombre de sites réactionnels présents. Ainsi, les particules de fer de taille suffisamment petite, monodispersées et stables, ont une bonne efficacité catalytique.

L'activité catalytique, pour les catalyseurs synthétisés par la voie de greffage, est plus importante que pour ceux synthétisés par la voie hydrothermale. Cette augmentation peut être liée au contact direct de la phase active et le support et aussi à la présence le Fe dans la coordination octaédrique sur la surface extérieure du catalyseur.

La sélectivité catalytique vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP des catalyseurs synthétisés par le procédé de greffage est plus faible que celle des catalyseurs synthétisés par le procédé hydrothermale. Ceci peut s'expliquer par la présence de Fe<sup>3+</sup> en coordination octaédrique et situé sur la surface.

La sélectivité catalytique, dans la réaction de craquage avec la formation de produit (C1-C5), est dominante pour ce catalyseur qui a été préparé par greffage. Ces résultats montrent que la présence des ions Fe<sup>3+</sup> en coordination octaédrique avec la présence des oligomères d'espèces ferrique sur la surface du support exhalent la réaction de craquage liée aux processus répétitifs de la rupture des liaison de Carbone-Carbone.

En conséquence, l'activité catalytique sur nos catalyseurs de Fe/KIT-6 synthétisés dans les différents modes opératoires, présente une faible conversion dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP à basse température par rapport aux catalyseurs à base de métaux nobles, et nos résultats sont comparables avec ceux obtenus précédemment avec les catalyseurs à base de Fer.

Les différents conditions opératoires utilisées pour les catalyseurs Fe/KIT-6 synthétisés par la voie direct influent sur l'activité catalytique ; comme La température du vieillissement, La durée de la cristallisation, l'ordre de l'addition de précurseur de phase active et silicique ainsi que la durée de l'addition entre eux et le rapport de Si/Fe. Ces résultats suggèrent que l'activité catalytique dépend des propriétés inhérentes des méthodes de préparation et de l'insertion des ions Fe<sup>3+</sup> dans la structure mésoporeuse de KIT-6. Ces propriétés sont très fortement dépendantes de la densité de sites actifs dans la matrice mésoporeuse.

Nous avons une relation linéaire entre  $\ln A$  (s<sup>-1</sup>) et  $E$  (kcal/mole) soit  $\ln A = aE + b$ . les faibles valeurs obtenues pour  $A$ (s<sup>-1</sup>) car les énergies d'adsorption de l'hydrocarbure sur le fer sont importantes puisque ce métal peut former des carbures.

## Référence

- [1] Q. Zhang, y.li, d. An, y. Wang. Applied catalysis a: general 356 (2009) 103–111.
- [2] Q. Zhang , Q.Guo, X. Wang , T. Shishido , Y. Wang. Journal of Catalysis 239 (2006) 105–116.
- [3] K. M.S. Khalil , M. M. Khalaf, H.S. Mohran, A. A. Elsamahy. Journal of colloid and interface science 368 (2012) 56–63.
- [4] B. Li , K. Wu, T. Yuan , C. Han , J. Xu , X. Pang. Microporous and mesoporous materials 151 (2012) 277–281.
- [5] P. V. D. Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. D. Jong,§ M. Benjelloun, E. Van Bavel, A. H. Janssen,A. V. Neimark, B. M. Weckhuysen, E. F. Vansant. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 5873-5877
- [6] P. S.Winkel, W. W. Lukens, J,D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 254-255
- [7]T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal . Microporous and Mesoporous Materials 153 (2012) 100–114.
- [8] M. Kruk . M. Jaroniec. Chem. Mater. 2000, 12, 1961-1968.
- [9] A. Sayari, Y. Yang. Chem. Mater. 2005, 17, 6108-6113
- [10] A. Sayari, B.H. Han, Y.Yang. Published on Web 10/15/2004. JACS communications.
- [11] A. Corma, chem. Rev 2002
- [12] T.w. Cheng, y.s. Chen. Ceramics International 30 (2004) 343–349
- [13] J. L. Blin, C. Carteret. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 14380-14388.
- [14] Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, Q. Yang , C. li . Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005) 41–49.
- [15] R. Huang, H. Yan, L.li , D.deng, Y. Shu, Q. Zhang. Applied Catalysis b: Environmental 106 (2011) 264– 271.
- [16]S. Haddoum , I. Fechete , B. Donnio , F. Garin , D. Lutic , C. E. Chitour. Catalysis Communications 27 (2012) 141–147.
- [17] A. Boulaoued , I. Fechete , B. Donnio , M. Bernard , P. Turek , F. Garin. Microporous and Mesoporous materials 155 (2012) 131–142.
- [18] I. Ursachia, A. Vasileb, A. Ianculescuc, E. Vasiled, A. Stancua. Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 1251– 1259
- [19] M. Popova, A. Szegedi , Z. C. Zhelevac, I. Mitov, N. Kostova, T. Tsoncheva. Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 226–232.
- [20] Q.Qi, T. Zhang, X. Zheng, L.wan. Sensors and Actuators b 135 (2008) 255–261
- [21] M. Popovaa, A. Szegedi , Z. C. zheleva, I. Mitov, N. Kostova, T. Tsoncheva. Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 226–232.
- [22] Y. Wang , J. Ren, X. Liu, Y. Wang , Y. Guo, Y.guo, G.lu. Journal of Colloid and Interface Science 326 (2008) 158–165.
- [23] M. S. kumar , M. Schwidder , W. Grünert , A. Brückner. Journal of Catalysis 227 (2004) 384–397.
- [24] P.B. Amama, S. Lim, D.ciuparu, Y. Yang, L. Pfefferle, and G.l. Haller. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 2645-2656.
- [25] H. Kosslick, H. Landmesser, .W parlitz, Z .Storek, R. Fricke. Journal of Catalysis 176, 102–114 (1998) article no. Ca982015.
- [26] S. Dzwigaj, L. Stievano, F.E. Wagner, M. Che .Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1885–1891.
- [27] J.He, Y. Li, D. an, Q.zhang, Y. wang. Journal of Natural gas chemistry 18(2009) 288–294.

- [28] A. Gervasini , C. Messi , P. Carniti , A. Ponti , N. Ravasioe, F. Zaccheri. *Journal of Catalysis* 262 (2009) 224–234.
- [29] I.ursachi, A. Vasile, A. Ianculescu, E. Vasile, A.Stancua. *M. Chemistry and Physics* 130 (2011) 1251– 1259.
- [30] V. R.eli´as , M.Oliva , E.Vaschetto , S.Urreta. G. A.eimer , S.Silvetti. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3438–3442.
- [31] B. Moens , H. De Winne , S.Corthals , H. Poelman , R. De Gryse , V. Meynen , P. Cool , B. F. Sels, P.A. Jacobs. *Journal of Catalysis* 247 (2007) 86–100.
- [32] L. Escamilla-Perea , C.L. Peza-Ledesma , R. Nava , E.M. Rivera-Muñoz , B. Pawelec , J.L.G. Fierro. *Catalysis communications* 15 (2011) 108–112.
- [33] J.He, Y. Li, D.An, Q.Zhang, Ye Wang. *journal of Natural Gas Chemistry* 18(2009) 288–294.
- [34] Y. Wang , J. Ren, X. Liu, Y. Wang , Y. Guo, G.Lu. *Journal of colloid and interface science* 326 (2008) 158–165.
- [35] E. M. Moreno, M. Zayat, M. P. Morales, C. J. Serna, A. Roig, and d. Levy. *Langmuir* 2002, 18, 4972-4978.
- [36] T.W. Cheng, Y.S. Chen. *Ceramics international* 30 (2004) 343–349.
- [37] P.Decyk, M. Trejda, M.Ziolek. *C. R. Chimie* 8 (2005) 635–654.
- [39] P. Fejes , I.Kiricsi , k. Lázár , i. Marsi , A. Rockenbauer , L. Korecz. *Applied Catalysis a: General* 242 (2003) 63–76.
- [40] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron , P. Mare Cot. *Applied catalysis a: general* 369 (2009) 104–112.
- [41]G. B. Mcvicker, M. Daage, M. S. Touvelle, C.W. Hudson, D. P. Klein, W. C. Baird, J. B. R. Cook, J. G. Chen, S. Hantzer, D. E.W. Vaughan, E. S. Ellis, O. C. Feeley. *Journal of Catalysis* 210, 137–148 (2002).
- [42] A. Djeddi, I.Fechete, F. Garin. *Applied Catalysis a: General* 413– 414 (2012) 340– 349.
- [43] Y. Buon , D. Cornet , G. Maire , F. . Gault. *Journal of Catalysis* 2, 16% 1% (1963).
- [44] Z.Paal., P.Tétényi, *Nature* 267(1977)234-236.
- [45] Y. Barron, G. Maire, J. M. Muller, F. Gault. *Jounnal of catalysis* 5, 428-446 (1966).
- [46] S. Dokjampa, T. Rirksonboon , T.M. Phuong , E. Resasco . *Journal of Molecular Catalysis a: Chemical* 274 (2007) 231–240.
- [47] J. G. Van senden, H. Van broekhoven, T. J. Wreesman, V. Ponec. *Journal of catalysis* 87, 468-477 (1984).
- [48] D. Teschner, K. Matusek, Z. Paal. *Journal of Catalysis* 192, 335-343 (2000).
- [49] A. O’cinneide , F. G. Gault. *Journal of catalysis* 37, 3 1 1-323 (1975).
- [50]I.Fechate,O.Ersen, F.Garin, L.Lazar, A.Rach. *Catalysis Science &Technology*2013,3.444.
- [51] V. R. Elías , M. I. Oliva,, S. E. Urreta, S.P. Silvetti , K. Sapag, A. M. M. Navarro, S.G. Casuscelli, G. A. Eimer. *Applied Catalysis a: General* 381 (2010) 92–100.
- [52] ] F.Hconstable, *Proc. R.Soc, London A*,108(1925) 355]
- [53] [ G.M.Schwab, *Z.Phys.chem. B*, 5 (1929) 406].
- [54] F.G.Gault *Advences in catalysis*,30 (1981) 1.
- [55] R.S.Dewie, C.Kemboll, J.C.Kempling.D.A Whan. *Proc.R.Soc.Lond.Ab* 327 (1972) 491-500.
- [56] R.S.Dowie, M.C.Gray, D.A.Whas,C.Kemboll.*Chem.com*.1971 r.883.

[57] R.C.Baetzold, G.A Somorjai.J.catl.45, 94-105 (1976).

[58] M.Boudart, G.D.Mariadassous dans « la cinétique des réactions en catalyse hétérogène » Masson 1982.

[59] W.R.Patterson, J.J.Rooney.J.Catl., 146 (1994) 310.

[60] K. J. Laidler , Chemical Kinetics.3<sup>rd</sup> Edition, , 1987. Harjer Collins Publishers.

En plus de ces résultats présents dans ce chapitre, j'ai valorisé d'autres résultats concernant les catalyseurs mésoporeux à base de fer dans la réaction de conversion du MCP et de valorisation de CO<sub>2</sub> en méthane, dans une publication.

### 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) hydrogenation for energy and environmental applications

R. Merkache<sup>a</sup>, I. Fechete<sup>a\*</sup>, M. Maamache<sup>b</sup>, M. Bernard<sup>c,d</sup>, P. Turek<sup>c,d</sup>, K. Al-Dalama<sup>e</sup>, F. Garin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé - ICPEES, UMR 7515 CNRS, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique Quantique et Systèmes Dynamiques, Département de Physique, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria

<sup>c</sup> Institut de Chimie, UMR 7177 CNRS - Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg cedex, France

<sup>d</sup> Fondation IcFRC International Center for Frontier Research in Chemistry, 8 allée Gaspard Monge, F-67000 Strasbourg, France

<sup>e</sup> Petroleum Refining Department, Petroleum Research Center, Kuwait Institute for Scientific Research, P.O. Box 24885, Safat 13109, Kuwait

#### Abstract

The direct hydrothermal synthesis of Fe-KIT-6 mesoporous materials with *Ia3d* symmetry and high iron loadings is reported for the first time. The Fe-KIT-6 mesoporous materials were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, SEM, FT-IR, XPS and EPR spectroscopy. The physico-chemical characterization results show that all of the samples have well-ordered cubic mesostructures and that the structural integrity is preserved for  $n_{Si}/n_{Fe}$  ratios as high as 10. It was found that most of the iron ions exist as isolated framework species, but for Fe-KIT-6 with an  $n_{Si}/n_{Fe}$  ratio of 10, the presence of extra-framework species/small iron oxide clusters cannot be excluded. The catalytic performances of these materials were tested for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) hydrogenation and methylcyclopentane (MCP) conversion. The catalytic results show that their catalytic activity increases significantly with increasing iron content. For the MCP conversion, the ring-opening selectivity can be improved by increasing the density of isolated iron atom sites at low reaction temperatures. For the CO<sub>2</sub> hydrogenation, the methanation selectivity can be improved by increasing the iron active site density and employing a high reaction temperature. Specifically, the high density of iron sites at high catalyst loadings promotes the methanation reaction at the expense of the RWGS (reverse water gas shift) reaction. Thus, the Fe-KIT-6 materials appear

to be suitable catalysts for MCP conversion at low temperatures and CO<sub>2</sub> hydrogenation at high temperatures.

Keywords: Fe-KIT-6; high iron loading; methylcyclopentane; carbon dioxide; methane.

## **1. Introduction**

Different forms of iron oxides have long been used in environmental engineering due to their ability to degrade and treat a wide variety of toxic pollutants and hazardous chemicals in the soil, air, and water [1-4]. A meaningful assessment of the importance of iron oxide catalysts over time should be performed. Iron oxide solids play an important role in all areas of catalysis, especially in energy and environmental applications [5, 6]. Iron oxides have been shown to be very active for oxidation reactions [7-10], water splitting [11,12], the water-gas shift reaction [13], the Fischer-Tropsch reaction [14, 15], the Prins reaction and aldol condensation [16, 17], aromatic hydrocarbon conversion [18], the selective oxidation of benzene to phenol using N<sub>2</sub>O as the oxidant [19, 20]. In particular, mesoporous iron catalysts have been widely studied because of their potential to catalyze various reactions efficiently and selectively [21-25]. However, developing highly active and selective reaction systems is a significant challenge in all chemistry fields and modern technologies [26-30]. The activity and selectivity of porous iron catalysts are influenced by the iron loading, location of the iron species (framework or extra-framework), nature of the iron species, and stoichiometry and oxidation state of the Fe atoms in the iron oxide [21-25, 31-33]. These active species comprise different types of catalytic sites, which influence the catalytic activity and selectivity. Following a careful analysis of previous studies, we ascertained that isolated iron sites in porous solid frameworks are required for high activity and selectivity. It is very challenging to prepare uniformly distributed, isolated sites in mesoporous catalysts. Mesoporous catalysts are of great interest because of their highly ordered pore structure, high specific surface area, and tailorable pore size, framework, and surface properties [34-37]. Of the various mesoporous materials available, cubic ordered mesoporous KIT-6 exhibits high hydrothermal and thermal stability due to its large pore size, which facilitates mass transfer; thick pore walls; high surface area, which allows for a high concentration of active sites per material mass; and high hydrothermal stability. This structure has received much attention due to its potential for application in catalysis, separations and adsorption [38-43]. The cubic network is thought to provide a highly opened porous structure, which allows guest species to adsorb in

the pores or diffuse through the pore channels without blocking the pores. It is known that the location and nature of the iron (or other metal) species in porous catalysts depend on the preparation method and iron loading [16-18, 44]. Several studies have investigated the incorporation of metal ions into KIT-6 using solely post-synthesis methods. However, these methods can allow extra-framework iron species to form by aggregation during the preparation or during heat treatments before and after the catalytic tests. These extra-framework species are irregularly distributed iron active sites that might block the pore channels, leading to a decrease in the specific surface area, pore volume, and pore diameter, which negatively affects the activity and selectivity. Under certain preparation conditions, the post-synthesis route leads to the destruction of the mesoporous structure, and the iron ions might undergo some leaching, resulting in a decrease in the catalyst efficiency and a short catalyst lifetime. Additionally, the iron atoms introduced by post-synthesis methods are often octahedrally coordinated instead of tetrahedrally coordinated, which is desirable for high catalyst selectivity.

To overcome these problems, a direct hydrothermal synthesis approach can be used to prepare tetrahedrally coordinated single-site iron centers. Therefore, Fe-KIT-6 materials with high iron loadings ( $n_{Si}/n_{Fe}$  between 60 and 10) were prepared by direct hydrothermal synthesis to obtain a precise arrangement of isolated, tetrahedrally coordinated iron atoms. Fe-KIT-6 was previously prepared by direct hydrothermal synthesis, but it had a low iron loading ( $n_{Si}/n_{Fe}$  of 50) [45, 46]. This result is expected because the difficulties in forming Fe–O–Si groups under strongly acidic conditions hinders the direct synthesis of mesoporous materials with high iron loadings via hydrothermal methods. These conditions do not facilitate the formation of ordered mesostructures because the iron ions do not exist in the oxo form and cannot interact with the framework to form Si–O–Fe bonds. Because of this difficulty, the synthesis of Fe-KIT-6 with a high iron loading and ordered mesostructure is challenging.

To synthesize Fe-KIT-6 with a high iron content and create isolated, ordered active sites under acidic conditions, the effects of the  $n_{Si}/n_{Fe}$  ratio, synthesis temperature, and synthesis time were studied. The calcined Fe-KIT-6 mesoporous samples were characterized by SEM, XRD,  $N_2$  sorption measurements, chemical analysis, XPS, FT-IR spectroscopy, and EPR spectroscopy. To our knowledge, the use of Fe-KIT-6 with high iron loadings to catalyze MCP ring opening and  $CO_2$  hydrogenation has not been reported in the literature.

MCP ring opening, which is often used as a model reaction to examine the structural sensitivity of hydrocarbon conversion catalyzed by noble metals, is an important reaction in the petrochemical industry for improving the cetane number of diesel fuels [47-54]. To

achieve a high cetane number, the desired products of MCP ring opening are n-hexane (n-H), 2-methylpentane (2-MP) and 3-methylpentane (3-MP) [47-54]. The distribution of the ring-opening products is sensitive to the type of metal, spatial distribution of the metal particles, nature of the support and experimental conditions. However, several excellent reports have demonstrated the catalytic efficiency of noble metals in the MCP ring-opening reaction and other naphthenic molecules [55-59]. Despite the effectiveness of supported noble metals, which efficiently catalyze MCP conversion with atom efficiency, the high cost and limited availability of precious metals restrict their wide application. A practical solution is to find a clean, efficient heterogeneous catalyst to replace noble metal catalysts [6, 36, 60]. It is cheaper to employ base metal oxide catalysts for environmental and economic reasons, and they exhibit good catalytic performance and are competitive with noble metal catalysts. The development of new efficient catalysts is crucial. Mesoporous materials are good candidates for MCP conversion because they can transform MCP into high-cetane-number products [36, 61, 62].

CO<sub>2</sub> hydrogenation is another crucial reaction for energy and environmental reasons [6]. In our modern society, energy is based on the combustion of carbonaceous fuels, mainly fossil fuels [48, 55-59, 63]. The emissions of pollutants (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) and greenhouse gases such as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from fossil fuel burning in various stationary and mobile energy systems have become a major global problem. Although photosynthesis and food production depends on atmospheric CO<sub>2</sub> as a carbon source, concerns about the role of CO<sub>2</sub> in global climate change are increasing, thus stimulating much interest in reducing CO<sub>2</sub> emissions worldwide. Because of increasingly stringent environmental and economic regulations, the foremost challenge is to develop greener processes that utilize CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> hydrogenation into methane or synthetic natural gas (SNG) is an important way to achieve this goal. The synthetic fuels produced by CO<sub>2</sub> conversion can be used in current hydrocarbon-based automobiles and transportation systems. A large number of excellent studies on various metal catalysts have appeared in the literature [63-66], but supported nickel catalysts are the most widely studied. Their higher activities and selectivities to methane have been attributed to various factors, including the nature of the support, nature of the metal, amount of metal and dispersion. However, CO<sub>2</sub> is kinetically and thermodynamically stable; thus, CO<sub>2</sub> conversion reactions are endothermic and require the use of efficient catalysts to obtain high yields. Therefore, developing an appropriate catalyst for carbon dioxide methanation is of great interest. However, CO<sub>2</sub> hydrogenation by iron catalysts has not received much attention [67, 68]. Due to their low cost and high availability, iron catalysts, as namely Fe-KIT-6, were

tested for this reaction. This work aims to elucidate the nature of the isolated active sites to understand their catalytic activity in CO<sub>2</sub> hydrogenation.

## 2. Experiments

### 2.1. Materials

Pluronic P123 [poly(ethylene glycol)–poly(propylene glycol)–poly(ethylene glycol) triblock copolymer, EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, MW 5800, Sigma-Aldrich] and 1-butanol (BuOH, 99.5%, Fluka) were used as the structure-directing agents. Tetraethyl orthosilicate (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS, 98%, Sigma-Aldrich) and iron (III) acetylacetonate (Fe(acac)<sub>3</sub>, 99%, Aldrich) were used as the silicon and iron precursors, respectively. Hydrochloric acid (HCl, 35%, Sigma Aldrich) was used as the acid source. All chemicals were used as received without further purification. Millipore water was used in all the experiments. Methylcyclopentane (MCP) was supplied by Aldrich (purity > 99.99%). Hydrogen, helium, nitrogen, carbon dioxide and air were purchased from Air Liquide.

### 2.2. Synthesis of Fe-KIT-6 mesoporous materials

Fe-KIT-6 mesoporous materials with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios were prepared by an adapted version of a direct hydrothermal synthesis procedure for Si-KIT-6 [62, 69]. The synthesis procedure involved adding 3 g of the amphiphilic triblock copolymer Pluronic P123 and 108.5 g of distilled water to 5.9 g of conc. HCl (35%). When P123 was completely dissolved, 3 g of butanol were added under stirring at 35°C. After 1 h of stirring, 6.45 g of tetraethyl orthosilicate and the required amount of Fe(acac)<sub>3</sub> in 1.5 ml ethanol were added dropwise to the clear homogeneous solution. The molar composition of the gel synthesis mixture was: 1.0 TEOS: (0.017-0.10) Fe: 0.017 P123: 1.83 HCl: 195 H<sub>2</sub>O:1.93 BuOH. The resulting gel was stirred at 35°C for 24 h and subsequently warmed at 100°C and 130°C for 24-72 h under static conditions in a closed polypropylene bottle. The products obtained from the hydrothermal treatment were filtered and dried for 30 h at room temperature. To remove the template, the dried materials were extracted in an ethanol-HCl mixture and then calcined in a programmable oven for 5 h in air (25-550°C; heating rate 1°C/min).

### 2.3. Catalyst characterization

### 2.3.1. Elemental analysis

The  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  molar ratios of the solids were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) at the Service Central d'Analyse of CNRS-Solaize.

### 2.3.2. X-ray diffraction (XRD)

Powder XRD measurements were performed in an ambient atmosphere using a Bruker D8 Advance powder diffractometer operating in the reflection mode with  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) radiation, a 40 kV beam voltage and a 40 mA beam current. The samples were scanned from  $0.5^\circ$  to  $4^\circ$  for the small-angle measurements and from  $10^\circ$  to  $90^\circ$  for the wide-angle measurements using a step size of  $0.02^\circ$  and step time of 10 s.

### 2.3.3. $\text{N}_2$ adsorption–desorption isotherms

The textural properties, including the BET (Brunauer–Emmett–Teller) specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), specific pore volume ( $V_{\text{p}}$ ) and pore diameter ( $D_{\text{p}}$ ), were determined from low-temperature  $\text{N}_2$  adsorption–desorption measurements collected using an ASAP 2010 Micrometrics apparatus. Prior to the analysis, the samples were degassed under vacuum at  $150^\circ\text{C}$  until the static pressure was less than  $6.6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . The specific surface area was calculated from the  $\text{N}_2$  sorption isotherm using the BET equation and taking into account the cross-sectional area of a physically adsorbed  $\text{N}_2$  molecule ( $0.1620 \text{ nm}^2$ ). The pore diameter and pore size distributions were calculated from the desorption branch of the isotherms using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. The total pore volume was calculated from the amount of nitrogen adsorbed at  $P/P_0 = 0.98$ , assuming that adsorption on the external surface was negligible compared to adsorption within the pores.

### 2.3.4. Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained using a Philips XL 30 FEG electron microscope operating at 200 kV. The sample was dispersed as a thin film on a holly carbon grid and sputtered with a thin gold film (5 nm thick) to minimize charging effects.

### 2.3.5. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy

The Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of the samples were recorded in the mid-infrared (IR) region ( $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) using a Nicolet Impact 400 spectrometer. The resolution was  $4 \text{ cm}^{-1}$ , and 128 scans were collected using the KBr pellet technique. Approximately 100 mg of dry KBr were ground with 10 mg of the sample to obtain a homogeneous mixture,

which was subsequently dried at 100 °C. The fine powder was then pressed into a transparent thin pellet at 5 tons·cm<sup>-2</sup> and used for the IR spectral measurements.

#### *2.3.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*

XPS spectra were recorded on a Multilab 2000 spectrometer equipped with Al(K $\alpha$ ) X-ray radiation (1486.6 eV) at an anode current of 20 mA and 10 keV. The XPS analyses were performed in a static system, and the base pressure during the analysis was 10<sup>-9</sup> Pa. The binding energies obtained from the Fe, O, and Si photoelectron peaks were corrected for charging effects by referencing them to the C 1s peak at 284.6 eV. In addition, the Fe and Si 2p peaks of the catalysts were used to quantitatively calculate the atomic ratios of the elements, assuming that the compositions of the samples were uniform throughout the area probed by XPS. To calculate the 2p peak areas, the background was subtracted using the procedure suggested by Shirley.

#### *2.3.7. Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements*

The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were recorded on a Bruker ESP-300E spectrometer (microwave frequency of approximately 9.5 GHz). The EPR spectra were recorded at room temperature and -163°C at the X-band ( $\nu \sim 9.33$  GHz), and they were normalized to similar spectrometer settings (microwave attenuation, modulation amplitude, sensitivity) to allow for relative scaling in the graph. The magnetic field was calibrated with a proton resonance meter, and tetracyanoethylene ( $g_{\text{eff}} = 2.0077$ ) was used as a reference. The magnetic field was measured with respect to the standard 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate (DPPH).

### **2.4. Catalytic testing**

#### *2.4.1. Methylcyclopentane (MCP) conversion*

Methylcyclopentane (MCP) was reacted under atmospheric pressure in the temperature range of 200-500°C using a pulse method. Prior to the catalytic tests, the catalysts were reduced in situ under an H<sub>2</sub> flow (40 ml/min) for 4 h at 500°C (heating rate 5°C/min). The gas flow used for the catalytic tests was fixed at 40 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. The catalyst mass was 200 mg, and the volume of MCP injected into the reactor was 5  $\mu$ l. The C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> products were analyzed by on-line gas chromatography (GC-2010 Plus, Shimadzu) using a capillary column and flame ionization detector (FID). The experiments were repeated several times to ensure the

reproducibility of the obtained data. It should be noted that the preliminary experiments were performed at 400 °C to determine the surface catalyst deactivation rate. In this case, the mean value of pulses 2-4 was considered.

#### 2.4.2 Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) hydrogenation

The catalytic carbon dioxide methanation tests were conducted in a tubular, continuous-flow, fixed-bed quartz reactor (6 mm i.d., Vinci Technology) under atmospheric pressure in the temperature range from 250 to 500°C. The quartz tube reactor, which contained 60 mg of the catalyst, was placed inside the tubular furnace. The catalyst samples were reduced at 350°C for 2 h under a hydrogen flow of 50 ml·min<sup>-1</sup>. The reduced catalysts were then cooled under an H<sub>2</sub> flow to the specified temperature. The temperature was measured using a thermocouple inserted into the catalyst bed and was monitored by a temperature programmable controller (Vinci Technology). All gases were controlled by calibrated mass flow controllers (Brooks). The feed gas mixture, which was flowed over the catalysts, consisted of CO<sub>2</sub> (10.0 vol%), H<sub>2</sub> (40.0 vol%), and N<sub>2</sub> (50.0 vol%). The catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation conversion and selectivity data were obtained from repeated experiments at the specified temperature over 120 min. The gas products were monitored using an on-line micro-GC (SRA Instruments).

### 3. Results and discussion

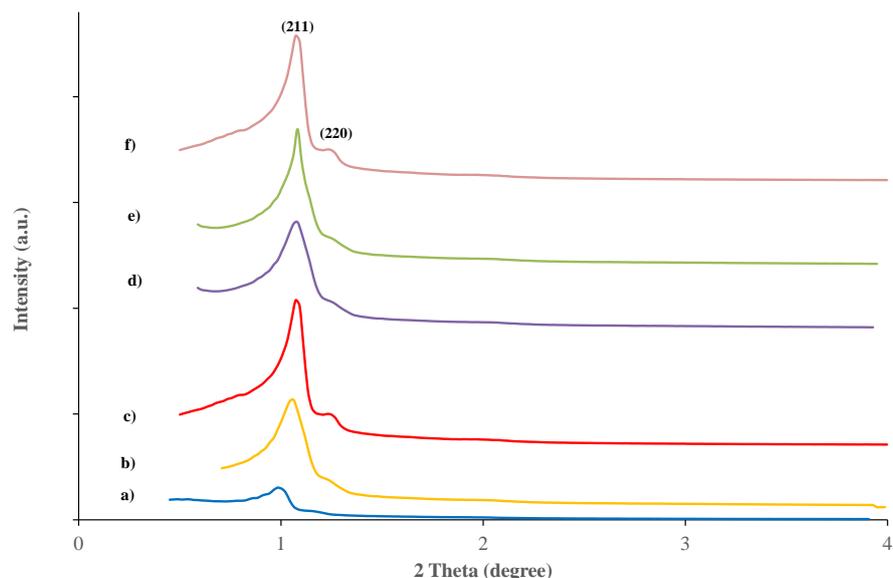
The effects of various parameters on the direct hydrothermal synthesis of mesoporous Fe-KIT-6 samples with cubic  *Ia3d*  symmetry were investigated. In particular, the hydrothermal synthesis temperature, synthesis time, and  $n_{Si}/n_{Fe}$  ratio, which can influence the degree of heteroatom insertion and the structural and textural properties of the material, were studied.

#### 3.1. Effect of the synthesis temperature

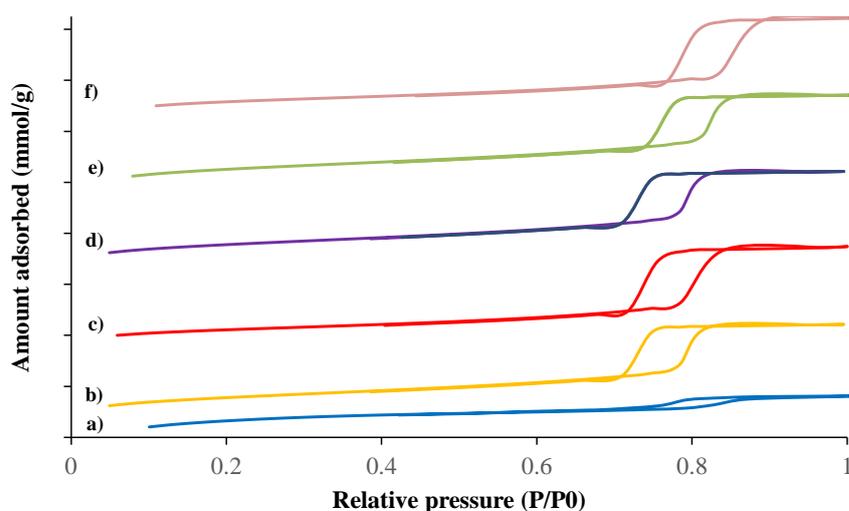
The synthesis temperature was varied from 100 to 130°C for 24 h to investigate the textural and structural properties of the samples. The  $n_{Si}/n_{Fe}$  molar ratio of the synthesis gel was fixed at 30.

The structural ordering of the calcined Fe-KIT-6 ( $n_{Si}/n_{Fe}=30$ ) sample was analyzed by XRD, and the results are shown in Fig. 1 b,f. The XRD reflection peaks are well-defined and indexed to the (211) and (220) reflections of a 3D cubic mesostructure with  *Ia3d*  symmetry. The small-angle XRD patterns of the Fe-KIT-6 series are somewhat similar to that of Si-KIT-

6 [62, 69], suggesting that the mesostructures have similar ordered arrangements. For the Fe-KIT-6 sample synthesized at 130°C (Fig. 1f), the XRD reflection peaks are more intense, and they shift to lower  $2\theta$  values, which is attributed to an increase of the unit cell parameter (Table 1). Clearly, the structural ordering is maintained at this temperature, and the results are consistent with those for Si-KIT-6 [62, 69], i.e., the unit cell parameter increases when the synthesis temperature is increased from 100 to 130°C. No typical  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  XRD peaks were observed for any of the samples (not shown). The  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms shown in Fig. 2 (b, f) are type IV and exhibit the characteristic hysteresis loops of the Si-KIT-6 structure [69]. The position of the capillary condensation step for the sample synthesized at 130°C (Fig. 2f) shifts to a higher relative pressure, and the amount of  $\text{N}_2$  adsorbed also increases with the synthesis temperature. The textural properties obtained from the nitrogen isotherms of Fe-KIT-6 prepared at two different temperatures are summarized in Table 1. A comparison of the data shows that the sample synthesized at 130°C has a slightly higher mesopore volume, higher unit cell parameter and larger mesopore diameter than that prepared at 100°C, whereas the surface area and pore wall thickness of the 130°C sample are smaller than those of the 100°C sample. This behavior might be attributed to the surfactant properties because the hydration of the methyl groups in both the hydrophilic PEO and hydrophobic PPO blocks is temperature dependent [70]. It is expected that the copolymer block size increases with increasing synthesis temperature because at higher reaction temperatures, the length of the hydrophobic PPO block increases due to the interactions between these blocks, and the hydrophilicity of PEO decreases, making it more hydrophobic than PPO [70]. The  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratio determined by chemical analysis shows that introducing iron into the structure by direct hydrothermal synthesis is difficult. Moreover, the  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios of the samples prepared at 100°C are similar to those of the samples synthesized at 130°C. These results indicate that the synthesis temperature does not affect the amount of iron species incorporated into the silica walls.



**Fig. 1.** Small-angle XRD patterns of Fe-KIT-6 catalysts synthesized at 100°C for 24 h with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$  (a),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$  (b),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$  (c), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) synthesized at 100°C for 48 h (d), 72 h (e), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) synthesized at 130°C for 24 h (f).



**Fig. 2.** N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Fe-KIT-6 catalysts synthesized at 100°C for 24 h with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$  (a),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$  (b),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$  (c), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) synthesized at 100°C for 48 h (d), 72 h (e), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) synthesized at 130°C for 24 h (f).

**Table 1.** Effect of the synthesis temperature, effect of the synthesis time and effect of the  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  molar ratios on the structural and textural properties of the calcined Fe-KIT-6 catalysts.

Sample	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$		T(°C)	t (h)	$a_0$ (nm) <sup>c</sup>	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>d</sup>	$V_p$ , BJH (cm <sup>3</sup> /g) <sup>e</sup>	$D_p$ , BJH (nm) <sup>f</sup>	w (nm) <sup>g</sup>	
	gel	calcined <sup>a</sup>								XPS <sup>b</sup>
Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ )	60	71	76	100	24	20.58	815	1.13	6.2	4.07
Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ )	30	38	42	100	24	21.06	734	1.11	6.3	4.23
Fe-KIT-6	10	14	21	100	24	21.87	435	0.83	6.5	4.45

( $n_{Si}/n_{Fe}=10$ ) Fe-KIT-6	30	36	n.d <sup>h</sup>	100	48	21.35	711	1.18	6.6	4.07
( $n_{Si}/n_{Fe}=30$ ) Fe-KIT-6	30	39	n.d.	100	72	21.81	668	1.23	7.2	3.77
( $n_{Si}/n_{Fe}=30$ ) Fe-KIT-6	30	39	n.d.	130	24	21.57	668	1.23	7.1	3.68

<sup>a</sup>: obtained from ICP analysis.

<sup>b</sup>: obtained from XPS analysis.

<sup>c</sup>: unit cell parameter calculated based on the XRD results corresponding to the 3D cubic pore structure with a *Ia3d* space group,  $a_0 = d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ , where  $d_{hkl}$  diffraction values were evaluated using the interplanar spacing of the (211) XRD peak.

<sup>d</sup>: specific surface area obtained from N<sub>2</sub> sorption isotherm studies.

<sup>e</sup>: pore volume obtained from N<sub>2</sub> sorption isotherm studies.

<sup>f</sup>: mesopore diameter obtained from N<sub>2</sub> sorption isotherm studies.

<sup>g</sup>: pore wall thickness calculated from formula:  $(a_0/2) - D_p$ .

<sup>h</sup>: non determined.

### 3.2. Effect of the synthesis time

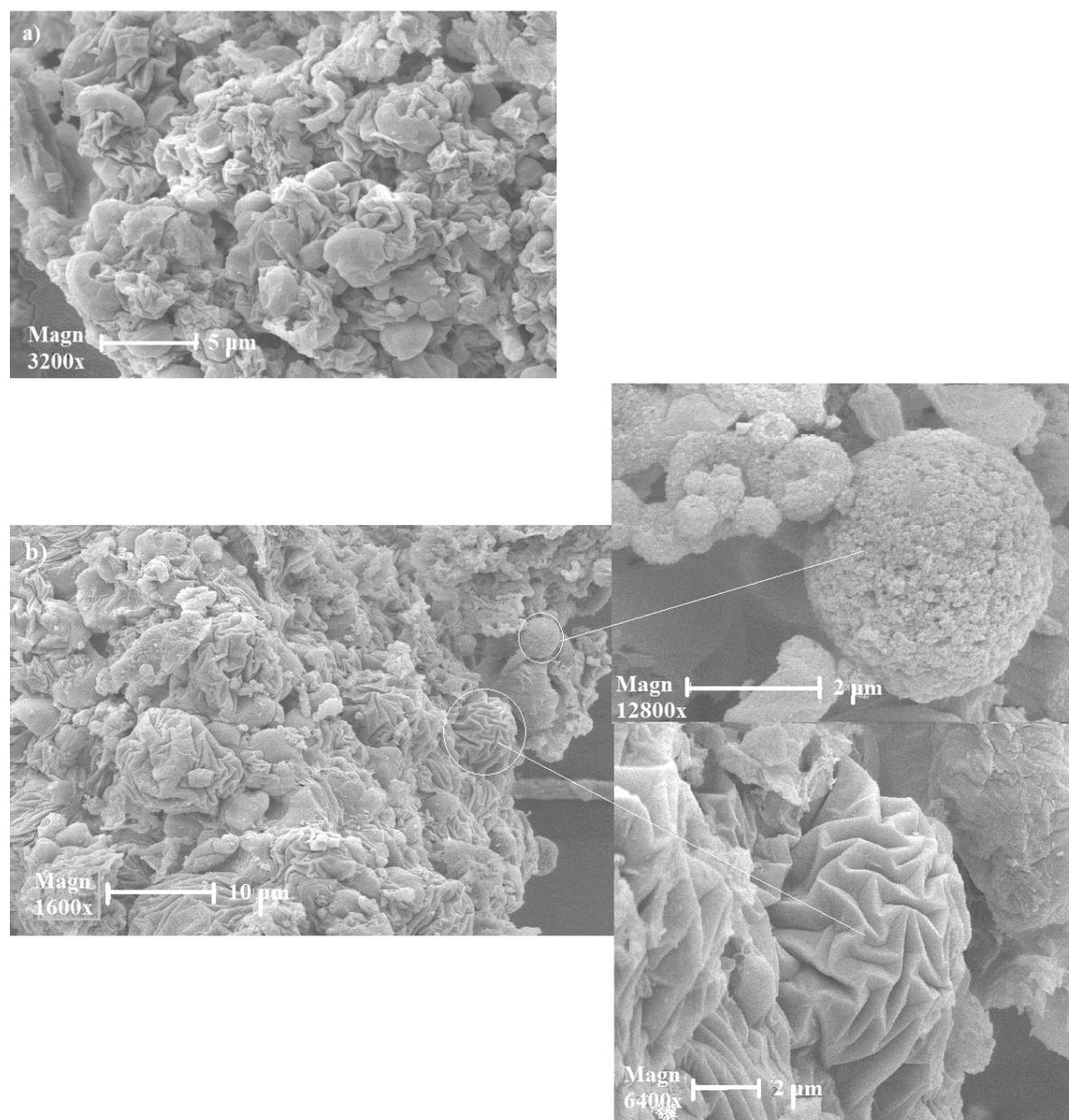
The condensation synthesis time was varied from 24 to 72 h under static conditions at 100°C to investigate its effect on the structural and textural properties of the resulting materials. The  $n_{Si}/n_{Fe}$  molar ratio in the synthesis gel was fixed at 30. To monitor the structural and textural changes, XRD and N<sub>2</sub> sorption analyses were performed. As shown in the XRD data in Fig. 1, all samples exhibit the characteristic peaks of the *Ia3d* symmetry group, indicating a high degree of mesoscopic cubic ordering. The peak intensities of the samples synthesized over 24 h (Fig. 1b) are slightly larger than those of the samples synthesized over 48 h (Fig. 1d) and 72 h (Fig. 1e). The large peak in the XRD pattern for the Fe-KIT-6 synthesized over 24 h might result from a highly organized framework with uniformly packed iron ions. The unit cell parameter increases from 21.06 to 21.81 nm as the hydrothermal treatment time increases from 24 to 72 h (Table 1). No crystalline or segregated iron phases are observed in any of the samples by XRD (not shown). Fig. 2 presents the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms for Fe-KIT-6 synthesized over 24 (Fig. 2b), 48 (Fig. 2d), and 72 h (Fig. 2e). All the samples have type IV isotherms with type H1 hysteresis loops according to the IUPAC classification, which is typical of mesoporous structures. The isotherms of the three samples are very similar, with a steep increase in the amount of N<sub>2</sub> adsorbed at  $P/P_0 = 0.7-0.8$  due to capillary condensation in the mesopores. However, some differences can be observed. The relative pressure at which capillary condensation is observed increases with an increase in the hydrothermal treatment time from 24 to 72 h. Consequently, the pore diameter also increases. These results indicate that the mesopore diameter increases as the hydrothermal treatment time increases, which leads to concomitant decreases in the mesopore wall thickness and specific surface area.

Accordingly, the results reported in Table 1 show that the surface area decreases gradually from 734 to 668 m<sup>2</sup>/g with increasing hydrothermal synthesis time. These results are caused by variations in the PEO-PPO self-assembly behavior mainly induced by changes in the intermolecular interactions over time.

### 3.3. Effect of the $n_{Si}/n_{Fe}$ ratio

Fe-KIT-6 with  $n_{Si}/n_{Fe}$  molar ratios between 60 and 10 were synthesized at 100°C for 24 h. These synthesis conditions were chosen to obtain large pores and wall thicknesses to improve the stability of the catalysts

The morphologies of the Fe-KIT-6 catalysts with different  $n_{Si}/n_{Fe}$  ratios were analyzed using SEM (Fig. 3). The SEM images of the Fe-KIT-6 samples with low ( $n_{Si}/n_{Fe}=60$ ) and high iron ( $n_{Si}/n_{Fe}=10$ ) loadings are similar, suggesting that incorporating a large amount of iron into the structure does not affect strongly the catalyst morphology. All the catalysts are composed of dense, rock-like aggregates. The particles are not homogeneously distributed, which is typical of three-dimensional cubic mesoporous KIT-6. One fraction of the particles has an undefined morphology, although the edges are apparent, and truncated, rod-like particles and spherical particles are also observed.



**Fig. 3.** SEM images of Fe-KIT-6 catalysts with  $n_{Si}/n_{Fe}=60$  (a) and  $n_{Si}/n_{Fe}=10$  (b).

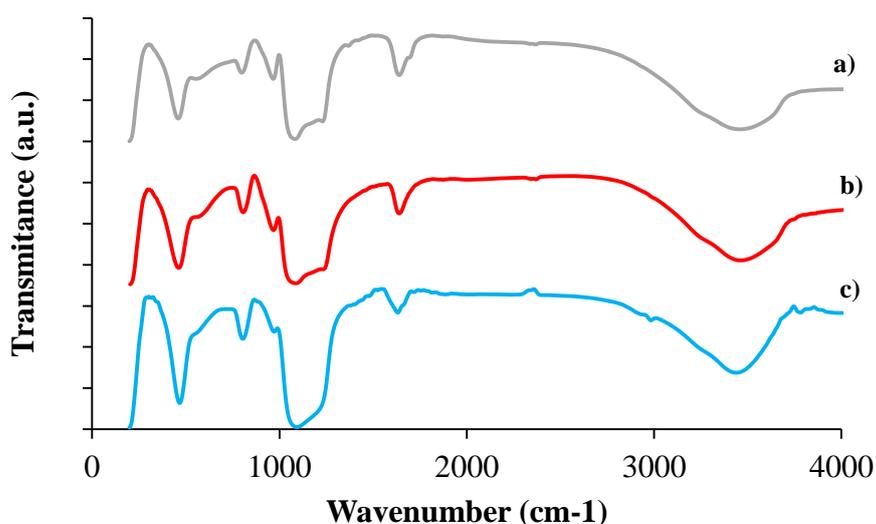
The  $n_{Si}/n_{Fe}$  molar ratios of the calcined materials are listed in Table 1 and compared to the  $n_{Si}/n_{Fe}$  values of the synthesis gel. The  $n_{Si}/n_{Fe}$  molar ratios in the calcined materials, obtained from the ICP and XPS analysis, are higher than those in the synthesis gel. However, a slight but systematic increase in the Si/Fe ratio, from integral intensities of Si 2p and Fe 2p photoelectron spectra, was observed compared with the chemical analysis. These results can be attributed to the solubility of Fe in an acid medium, which results in a lower amount of Fe being incorporated into the framework.

Small-angle XRD measurements were used to study the pore ordering of the Fe-KIT-6 samples. Fig. 1 shows the small-angle powder X-ray diffractogram of Fe-KIT-6 samples with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios after calcination. All the samples have two well-resolved reflections, (211) and (220), which are associated with the  $Ia3d$  symmetry of the cubic ordered pore structure. The small-angle XRD patterns of the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ) samples have strong first-order reflections, which is characteristics of KIT-6 materials [69], confirming that the cubic structure is preserved after the addition of iron. However, the first-order  $d_{211}$  peak intensities of the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) (Fig. 1b) and Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) (Fig. 1a) samples, which have higher iron contents, decrease relative to that of Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ) (Fig. 1c). These results indicate that the reflections are not highly ordered and these samples are structurally distorted due to interactions between the iron and silica species when iron is incorporated into the framework. X-ray absorption of the iron species might also contribute to this effect [60]. Increasing the amount of iron in the materials leads to a shift in the reflection peak position of the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) catalyst to a lower angle than that of Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ). The shift in the  $d_{211}$  peak to a lower angle and its broadening with increasing iron content reveal that the lattice expands and the d-spacing increases when Fe is incorporated into the KIT-6 framework. As shown in Table 1, the unit cell parameter increases from 4.07 for Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ) to 4.45 for Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) as more iron is introduced into the KIT-6 framework. The increase in the unit cell parameter with decreasing  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratio is consistent with tetrahedrally coordinated iron atoms in the KIT-6 silica framework. It is expected that the unit cell parameter will increase when metal cations are incorporated into the structure because the ionic radius of Fe is larger than that of Si ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 6.3 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Si}^{4+}} = 4.0 \text{ nm}$ ), resulting in a longer Fe-O bond than Si-O bond. Thus, the larger ionic radius and longer Fe-O bond lead to an increase in the unit cell parameter ( $a_0$ ) (Table 1). Similar results have also been reported for metal-substituted mesoporous materials [39,40,45,46]. The crystalline iron phases are not detected in the wide-angle X-ray diffraction patterns (not shown) of Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) and Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) catalysts, suggesting that either the metal species are homogeneously dispersed on the support or their compositions are below the X-ray scattering coherence length. Thus, it can be inferred that Fe exists as a framework species and/or  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles, which are very small (less than 4.5 nm). The  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of calcined catalysts with different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios are shown in Fig. 2. The catalysts have type IV isotherms, which is characteristic of ordered mesoporous materials according to the IUPAC classification. The samples exhibit an  $\text{H}_1$ -type hysteresis loop and a sharp nitrogen capillary condensation step in the  $P/P_0$  range of 0.7–0.8, which is

typical for large, uniform mesopores with a narrow pore size distribution. A parallel hysteresis loop, which is characteristic of large, highly ordered mesopores with a uniform pore size distribution, is observed for the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ) (Fig. 2c) and Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) (Fig. 2b) samples. These results clearly indicate that the catalysts have a uniform textural porosity. However, the height of the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) (Fig. 2a) hysteresis loop is smaller due to high metal loading in the mesopores. The inflection point shifts slightly to higher relative pressures as more metal is incorporated in the structure, indicating that the pore size increases. The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), cumulative pore volume ( $V_{\text{p}}$ ) and pore diameter ( $D_{\text{p}}$ ) of the Fe-KIT-6 catalysts are listed in Table 1. The results in this table indicate that the porosities of the Fe-KIT-6 materials are comparable with surface areas in the range of 435–815  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , pore diameters between 6.2 and 6.5 nm and pore volumes between 0.83 and 1.13  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . Excepting the pore diameters, a gradual decrease in these parameters is observed with increasing heteroatom content for the 3D cubic mesoporous KIT-6 samples. The smaller values for the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) sample might be due to the decrease in its structural ordering. However, the reduction in the pore volume with increasing Fe content might be due to obstruction of some of the Fe-KIT-6 mesoporous channels with iron oxide species during calcination. It should be noted that these parameters do not vary much with iron content for the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ) and Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) samples. These parameters only decrease significantly for the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) sample, presumably due to the presence of a significant amount of Fe. These data were combined with the XRD results to estimate the wall thickness of the Fe-KIT-6 catalysts. The wall thickness of the Fe-KIT-6 catalysts varies between 4.07 and 4.45 nm and increases with increasing Fe content (Table 1).

The FT-IR absorption spectra of the calcined mesoporous Fe-KIT-6 samples are shown in Fig. 4 as a function of the iron loading. In the hydroxyl region, all the samples exhibit a broad absorption band centered at approximately  $3450\text{ cm}^{-1}$  attributable to the O-H stretching vibrations of water molecules adsorbed on the mesoporous Fe-KIT-6 surfaces. The weak band at approximately  $1640\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the bending vibrations of adsorbed water molecules. In the framework region, absorption bands are detected at  $1100\text{ cm}^{-1}$ , (the shoulder at  $1220\text{ cm}^{-1}$ ),  $960\text{ cm}^{-1}$ ,  $810\text{ cm}^{-1}$ , and  $460\text{ cm}^{-1}$  for all the samples. The presence of these bands confirms that the mesoporous Fe-KIT-6 framework is formed and the structural properties are unchanged despite the isomorphous substitution of Fe for Si up to an  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratio of 10. The absorption band at  $1100\text{ cm}^{-1}$ , the shoulder at  $1220\text{ cm}^{-1}$ , and the band at  $810\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the structural siloxane (Si-O-Si) group, while the band at  $460\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the Si-O-Si and Si-O-Fe

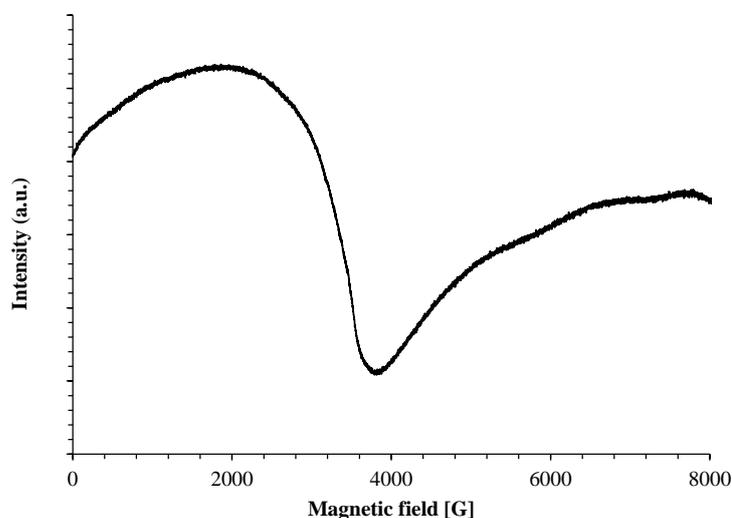
bending vibrations in the mesoporous framework (i.e., the  $\text{SiO}_4$  tetrahedron vibrations) [71]. The band at  $970\text{ cm}^{-1}$  is usually attributed to silanol (Si-OH) groups in the mesoporous solid framework or to a stretching mode of a  $[\text{SiO}_4]$  unit bonded to iron atoms [72]. However, for the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) and Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) samples, this band can be attributed to the presence of Si-O-Fe groups and indicates that the iron atoms are incorporated into the mesoporous Fe-KIT-6 framework. These results show that high iron loadings do not affect the Fe-KIT-6 framework structure.



**Fig. 4.** FT-IR spectra of Fe-KIT-6 catalysts synthesized at different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios: (a) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ), (b) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ), and (c) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ).

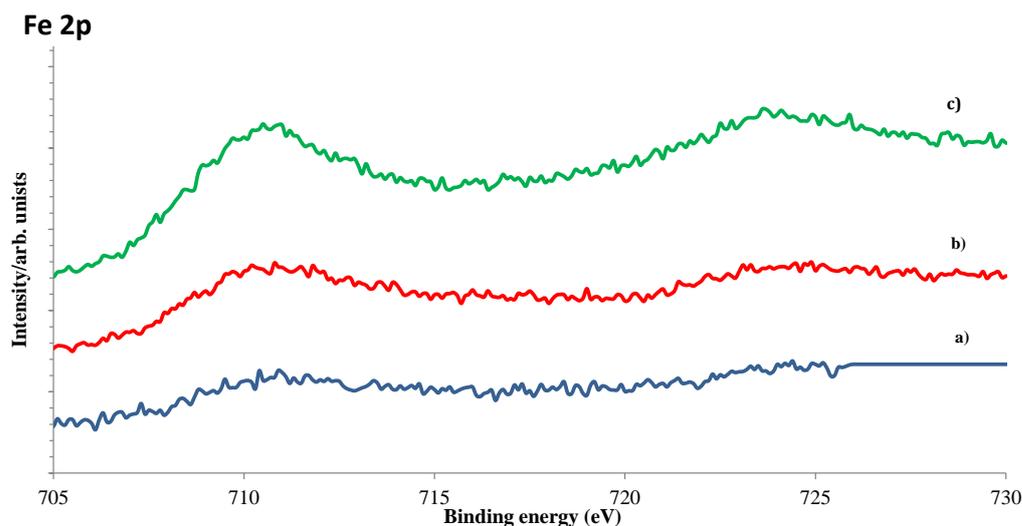
To determine the iron environment, EPR analysis was performed at room temperature. The EPR spectra of calcined Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) are presented in Fig. 5. The two distinct signals ( $g_{\text{eff}}$  at 4.3 and 2) observed in the spectra are typical of two different  $\text{Fe}^{3+}$  environments [62,73]. Bordiga et al. [74] suggested that the EPR signal at  $g = 4.3$  originating from the middle Kramers doublet could be assigned to tetrahedrally coordinated iron species ( $\text{Fe}^{3+}$ ) in the framework. The intense higher field signal at  $g_{\text{eff}} = 2.0$  is ascribed to  $\text{Fe}^{3+}$  in a symmetrical (tetrahedral) environment, whereas the lower field signal at  $g_{\text{eff}} = 4.3$  or higher is assigned to trivalent iron in a distorted (tetrahedral) environment. These results show that the iron atoms in the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) sample are tetrahedrally coordinated to the silica walls. It should be noted that a  $g_{\text{eff}}$  value of 2.0 could be attributed to high-spin  $\text{Fe}^{3+}$  in a symmetrical tetrahedral/octahedral geometry. The sample contain a large fraction of tetrahedrally coordinated iron atoms, but the existence of octahedrally coordinated iron

species cannot be excluded. These findings are also supported by the XRD results and XPS measurements, which indicate a high surface atomic ratio (Table 1).



**Fig. 5.** EPR spectra of Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) catalysts.

Fig. 6 presents the X-ray photoelectron spectra for Fe-KIT-6 samples with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios of 60, 30 and 10. The Fe 2p transition splits into two peaks,  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$ . The Fe  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  peaks are centered at 723.1 eV and 709.4 eV, respectively. These values are consistent with typical  $\text{Fe}^{3+}$   $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  binding energies for tetrahedrally coordinated atoms [61,62]. The peak at 709.4 eV corresponds to the Fe–O–Si groups. The spin-orbit separation between the peaks is 13.7 eV for all the samples. The intensities of the Fe 2p peaks increase with increasing Fe content, and the stability of the  $\text{Fe}^{3+}$  tetrahedral environment in the framework is maintained for all iron loadings [61,62]. The  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  molar ratios calculated from the integral intensities of the Si 2p and Fe 2p photoelectron spectra are included in Table 1. The surface  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  molar ratios are slightly higher than the bulk ratios calculated from the chemical analysis.



**Fig. 6.** XPS spectra of (a) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ), (b) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ), and (c) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) catalysts.

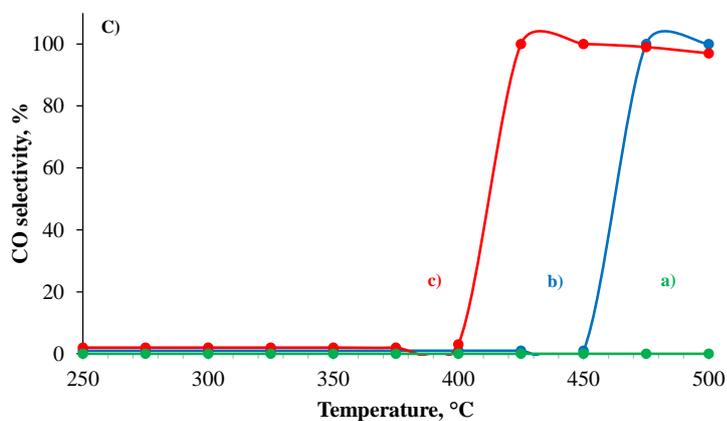
### 3.4. Catalytic activity

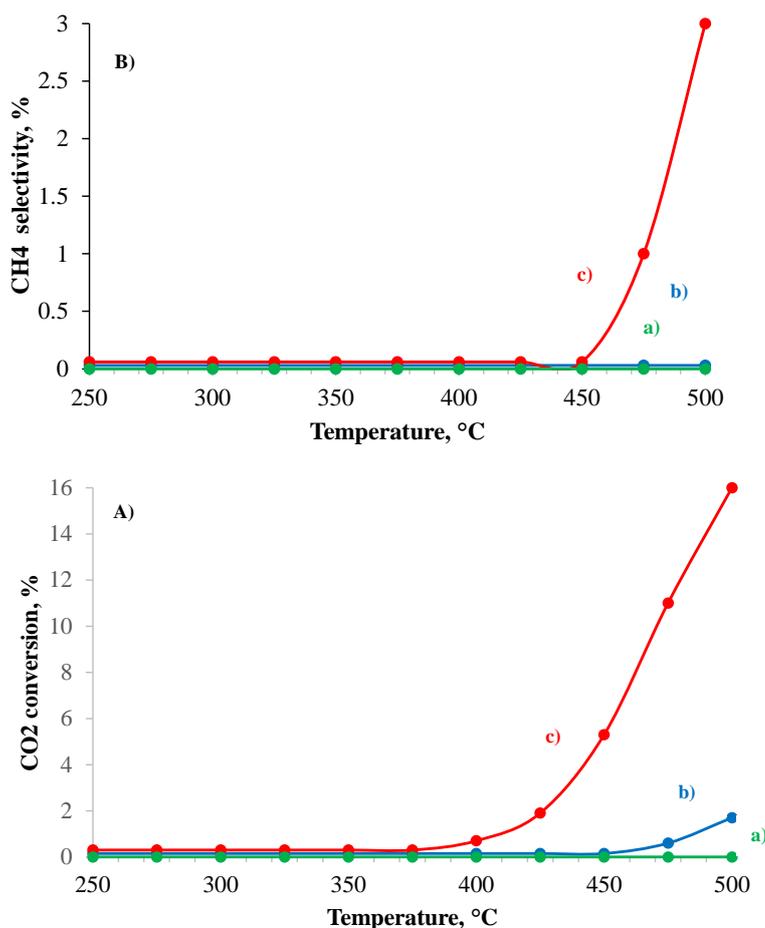
#### 3.4.1. CO<sub>2</sub> hydrogenation

The catalytic hydrogenation reaction was investigated for Fe-KIT-6 samples,  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios of 60, 30 and 10, at a hydrogen:carbon dioxide ratio ( $\text{H}_2:\text{CO}_2$ ) of 4:1 at atmospheric pressure and different reaction temperatures. The catalytic performances, including the CO<sub>2</sub> hydrogenation catalytic activity and selectivity, are shown in Fig. 7A-C. Fig. 7A shows that the Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) catalyst with the highest iron content has a higher catalytic activity for CO<sub>2</sub> hydrogenation than Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ). The Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ) sample is not catalytically active, suggesting that the iron content is too low to activate the CO<sub>2</sub> molecule. Thus, it is clear that the catalyst with the highest Fe content has a high concentration of active sites on the KIT-6 pore surfaces, which could promote CO<sub>2</sub> activation more efficiently. In addition, the CO<sub>2</sub> conversion increases with increasing reaction temperature. For Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ), the CO<sub>2</sub> conversion increases from 0.7% to 16.0% when the reaction temperature increases from 400°C to 500°C, while it only increases from 0.2 to 1.7% when the reaction temperature increases from 450°C to 500°C for FeKIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}} = 30$ ), showing that the CO<sub>2</sub> conversion of FeKIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) is lower than that of Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}} = 10$ ). These results indicate that CO<sub>2</sub> is only converted to CO through the RWGS reaction during the catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation. The Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) catalyst only promote the RWGS reaction and produce no methane in the temperature range of 250-500°C at low iron loading (Fig. 7B). Other catalytic hydrogenation products, including methanol and other C<sub>2</sub> compounds, are not

detected. The Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) catalyst also performs the methanation reaction with low selectivity, but this reaction competes with the RWGS reaction. Clearly, this catalyst exhibits the best performance in CO<sub>2</sub> hydrogenation. As the reaction temperature is increased (500°C), more reactant molecules (including CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>) can be induced to participate in the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction, leading to high catalytic activity for this reaction at high temperatures. These results indicate that increasing the temperature and iron loading suppresses the RWGS reaction. High iron loadings improve the hydrogenation ability of the catalyst. Thus, the decrease in the CO selectivity and concomitant increase in the CH<sub>4</sub> selectivity at high iron loadings and high temperatures might indicate that the Fe species can catalyze the chemisorption and subsequent conversion of CO to CH<sub>4</sub>. These results are consistent with those reported previously [67, 68].

However, this catalytic study demonstrates that Fe-KIT-6 catalysts can catalyze the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>, but the main product is CO (Fig. 7C). Increasing the Fe loading and the temperature could improve the hydrogenation ability of the catalyst by suppressing the RWGS reaction to form CH<sub>4</sub> and change the product distribution. Further studies are needed to clarify why high iron loadings improve the catalytic performance for CH<sub>4</sub> formation.





**Fig. 7.** Effect of temperature on the CO<sub>2</sub> hydrogenation of a) Fe-KIT-6 ( $n_{Si}/n_{Fe}=60$ ), (b) Fe-KIT-6 ( $n_{Si}/n_{Fe}=30$ ), and (c) Fe-KIT-6 ( $n_{Si}/n_{Fe}=10$ ) catalysts ( $H_2:CO_2 = 4:1$  at atmospheric pressure;  $m_{catalyst} = 60$  mg; the catalyst samples were reduced at 350°C for 2 h - 50 ml·min<sup>-1</sup>).

### 3.4.2. MCP conversion

The MCP conversion of Fe-KIT-6 catalysts with different  $n_{Si}/n_{Fe}$  ratios is presented as a function of the reaction temperature in Table 2. The conversions of all the studied catalysts are temperature dependent. The catalysts are active in the temperature range of 200-500°C and have similar product distributions. The dominant products are methane and n-H, and Bz is observed only at high temperatures.

The total conversion increases monotonically with increasing reaction temperature. It should be noted that at a given temperature, the catalytic activity increases with increasing iron content. The Fe-KIT-6 ( $n_{Si}/n_{Fe}=10$ ) and Fe-KIT-6 ( $n_{Si}/n_{Fe}=30$ ) catalysts exhibit MCP conversions of 2.7 % and 0.92 %, respectively, at 200°C. The MCP conversion of these catalysts reaches a maximum of 53% and 65%, respectively, at 500°C. These results suggest

that the catalytic activity is an inherent property of the Fe-doped mesoporous structure and is strongly dependent on the active site density in the mesoporous matrix, as previously observed in other catalytic systems [60-62].

At low temperatures between 200-300°C, the ring-opening selectivity is 100%, and n-H is the only product for all the catalysts, except for Fe-KIT-6( $n_{Si}/n_{Fe}=10$ ), which has a ring-opening selectivity of 84%. Furthermore, the ring-opening selectivity decreases at 350°C, but ring opening is still the dominant conversion pathway. The selectivity to n-H at this low temperature and the low conversion observed in the absence of secondary reactions demonstrates the intrinsic ability of the catalysts to break endocyclic substituted C-C bonds. It appears that the C-C bond rupture primarily produces n-H. However, n-H formation is observed between 200 and 500°C, which suggests that the isolated, tetrahedrally coordinated Fe active sites preferentially induce the rupture of endocyclic substituted C-C bonds in the temperature range studied. At high temperatures and high iron loadings, the ring-opening selectivity decreases as the cracking selectivity ( $C_1$ ) increases.  $C_1$  is formed by the successive rupture of C-C bonds through the subsequent reactions of intermediate products. At high temperatures, all the catalysts actively convert MCP, but they are not selective for the ring-opening reaction. Most likely, the heat of adsorption on the Fe-KIT-6 active sites is large, favoring multiple C-C bond-breaking reactions.

These results show that at low reaction temperatures, all the catalysts are active and selective for MCP ring opening to form n-hexane exclusively. As the iron loading increases, the activity and selectivity of the studied catalysts also decrease in the following order: Fe-KIT-6( $n_{Si}/n_{Fe}=10$ ) > Fe-KIT-6( $n_{Si}/n_{Fe}=30$ ) > Fe-KIT-6( $n_{Si}/n_{Fe}=60$ ). The formation of large amounts of n-H might require a high density of isolated tetrahedral Fe active sites for endocyclic C-C bond rupture.

**Table 2.** Effect of the  $n_{Si}/n_{Fe}$  ratios and temperature on the conversion of MCP.

Sample	T (°C)	TOF (10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> )	X <sub>T</sub> (%)	S <sub>RO</sub> , n-H (%)	S <sub>C</sub> , C <sub>1</sub> (%)	S <sub>RE</sub> , Bz (%)
<b>Fe-KIT-6</b> ( <i>n</i> <sub>Si</sub> / <i>n</i> <sub>Fe</sub> =60)						
	200	2.06	0.42	100	0	0
	250	4.63	0.94	100	0	0
	300	13	2.68	100	0	0
	350	44	9.12	91	9	0
	400	78	15.8	68	32	0
	450	113	23.1	39	61	0
	500	168	34.2	24	86	0
<b>Fe-KIT-6</b> ( <i>n</i> <sub>Si</sub> / <i>n</i> <sub>Fe</sub> =30)						
	200	2.25	0.92	100	0	0
	250	6.12	2.5	100	0	0
	300	15	6.2	100	0	0
	350	37	15.4	72	28	0
	400	66	27.3	38	62	0
	450	103	42.4	17	83	0
	500	129	53.0	7	88.8	4.2
<b>Fe-KIT-6</b> ( <i>n</i> <sub>Si</sub> / <i>n</i> <sub>Fe</sub> =10)						
	200	1.26	2.7	100	0	0
	250	3.49	4.7	100	0	0
	300	9.22	12.4	84	16	0
	350	20	27	66	34	0
	400	30	41	16	84	0
	450	39	53	3	96.1	3.9
	500	48	65	0	92.7	7.3

X<sub>T</sub>:total conversion of MCP; S<sub>RO</sub>:ring opening selectivity; S<sub>C</sub>:cracking selectivity; S<sub>RE</sub>:ring enlargement selectivity. The catalyst samples were reduced under an H<sub>2</sub> flow (40 ml/min) for 4 h at 500°C (heating rate 5°C/min); m<sub>catalyst</sub>=200 mg; V<sub>MCP</sub> injected = 5 μl; The gas flow used for the catalytic tests was fixed at 40 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

## Conclusions

Highly ordered mesoporous Fe-KIT-6 with a bicontinuous cubic *Ia3d* structure and high iron loading of up to an *n*<sub>Si</sub>/*n*<sub>Fe</sub> ratio of 10 was successfully synthesized using a hydrothermal approach. The physico-chemical characterization shows that the structural integrity is preserved for iron loadings of up to an *n*<sub>Si</sub>/*n*<sub>Fe</sub> ratio of 10. The FT-IR, XPS and EPR spectroscopy results show that most of the iron ions exist as isolated framework species, but for Fe-KIT-6 with a *n*<sub>Si</sub>/*n*<sub>Fe</sub> ratio of 10, the presence of extra-framework species/small iron oxide clusters cannot be excluded. Thus, it is inferred that in the Fe-KIT-6 sample with a *n*<sub>Si</sub>/*n*<sub>Fe</sub> ratio of 10, Fe exists as a framework species and/or iron nanoparticles, which are very small (less than 4.0 nm). These catalysts were tested for CO<sub>2</sub> hydrogenation and MCP conversion. The catalytic activity of the Fe-KIT-6 catalysts increases significantly with increasing iron content. For MCP conversion, the ring-opening selectivity can be improved by increasing the density of atomically isolated iron sites. The iron loading governs the iron

coordination environment, i.e., the nature and structure of the Fe species. Low temperatures favor high selectivity (100%) to n-H by endocyclic C-C bond rupture. For CO<sub>2</sub> hydrogenation, the Fe-KIT-6 materials catalyze CO<sub>2</sub> hydrogenation to mainly CO. The rate of carbon hydrogenation on the Fe-KIT-6 catalysts is a function of the iron active site density and the temperature. The high iron active site density due to a high iron loading promotes the methanation reaction at the expense of the RWGS reaction. Thus, Fe-KIT-6 appears to be a suitable catalyst for MCP conversion at low temperatures and CO<sub>2</sub> hydrogenation at high temperatures. However, further studies are needed to support these findings.

### References

- [1] P. Xu, G.M. Zeng, D.L. Huang, C.L. Feng, S. Hu, M.H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G.X. Xie, F. Liu, *Sci. Tot. Environ.* 424 (2012) 1-10.
- [2] A. Petit, S. Moulay, T. Aouak, *Eur. Polym. J.* 35 (1999) 953-963.
- [3] L. Lazar, I. Balasanian, F. Brandabur, *Env. Eng. Mangem. J.* 8 (2009) 541-547.
- [4] M. Kilianova, R. Prucek, J. Filip, J. Kolarik, L. Kvitek, A. Panacek, J. Tucek, R. Zboril, *Chemosphere* 93 (2013) 2690-2697.
- [5] C. Anand, S.V. Priya, G. Lawrence, D.S. Dhawale, S. Varghese, M.A. Wahab, K.S. Prasad, A. Vinu, *Catal. Today* 204 (2013) 125-131.
- [6] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, *Catal. Today* 189 (2012) 2-27.
- [7] A. Urda, I. Popescu, I.C. Marcu, G. Carja, N. Apostolescu, I. Sandulescu, *Rev. Chim.* 61 (2010) 267-271.
- [8] M. Florea, M. Alifanti, V. Kuncser, D. Macovei, N. Apostol, P. Granger, V.I. Parvulescu, *J. Catal.* 316 (2014) 130-140.
- [9] I. Popescu, A. Redey, I.C. Marcu, B. Popescu, E. Makod, I. Sandulescu, *Rev. Roum. Chim.* 54 (2009) 1111-1117.
- [10] C-T. Wang, S-H. Ro, *Appl. Catal. A* 285 (2005) 196-204.
- [11] S.U.M. Khan, J. Akikusa, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7184-7189.
- [12] M.A. Gondal, A. Hameed, Z.H. Yamani, A. Suwaiyan, *Appl. Catal. A* 268 (2004) 159-167.
- [13] A. Andreev, V. Idakiev, D. Mihajlova, D. Shopov, *Appl. Catal.* 22 (1986) 385-387.
- [14] V.R.R. Pendyala, G. Jacobs, J.C. Mohandas, M. Luo, W. Ma, M.K. Gnanamani, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 389 (2010) 131-139.
- [15] J. Yang, W. Ma, De Chen, A. Holmen, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 470 (2014) 250-260.
- [16] E. Dumitriu, V. Hulea, I. Fechete, A. Auroux, J.F. Lacaze, C. Guimon, *Microp. Mesop. Mater.* 43 (2001) 341-359.
- [17] E. Dumitriu, V. Hulea, I. Fechete, C. Catrinescu, A. Auroux, J.F. Lacaze, C. Guimon, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 15-28.
- [18] I. Fechete, E. Gautron, E. Dumitriu, D. Lutic, P. Caultet, H. Kessler, *Rev. Roum. Chim.* 53 (2008) 49-54.
- [19] E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono, *Chem. Lett.* (1988) 953-956.

- [20] D. Meloni, R. Monaci, E. Rombi, C. Guimon, H. Martinez, I. Fechete, E. Dumitriu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 A (2002) 167-174.
- [21] T. Tsoncheva, J. Rosenholm, M. Linden, F. Kleitz, M. Tiemann, L. Ivanova, M. Dimitrov, D. Paneva, I. Mitov, C. Minchev, *Microp. Mesop. Mater.* 112 (2008) 327-337.
- [22] A. Vinu, D.P. Sawant, K. Ariga, K.Z. Hossain, S.B. Halligudi, M. Hartmann, M. Nomura, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5339-5345.
- [23] C. Anand, S.V. Priya, G. Lawrence, D.S. Dhawale, S. Varghese, M.A. Wahab, K.S. Prasad, A. Vinu, *Catal. Today* 204 (2013) 125-131.
- [24] H. Xin, J. Liu, F. Fan, Z. Feng, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Microp. Mesop. Mater.* 113 (2008) 231-239.
- [25] M.S. Kumar, J. Perez-Ramirez, M.N. Debbagh, B. Smarsly, U. Bentrup, A. Bruckner, *Appl. Catal. B* 62 (2006) 244-254
- [26] I.C. Marcu, I. Sandulescu, Y. Schuurman, J.-M.M. Millet, *Appl. Catal. A* 334 (2008) 207-216.
- [27] I. Fechete, P. Cautlet, E. Dumitriu, V. Hulea, H. Kessler, *Appl. Catal. A* 280 (2005) 245-254.
- [28] A.-C. Doiseau, F. Rataboul, L. Burel, N. Essayem, *Catal. Today* 226 (2014) 176-184.
- [29] I. Fechete, V. Jouikov, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7107-7110.
- [30] M. Ghelamallah, P. Granger, *Appl. Catal. A* 485 (2014) 172-180.
- [31] Y. Jiang, K. Lin, Y. Zhang, J. Liu, G. Li, J. Sun, X. Xu, *Appl. Catal. A* 445-446 (2012) 172-179.
- [32] T. Tsoncheva, J. Rosenholm, H. Huwe, D. Paneva, M. Dimitrov, L. Mitov, F. Kleitz, M. Linden, M. Froba, C. Minchev, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 A (2005) 773-780.
- [33] S. Yang, W. Zhu, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal.* 254 (2008) 251-262.
- [34] 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. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [35] M.M. Nair, H. Yen, F. Kleitz, *C.R. Chim.* 17 (2014) 641-655.
- [36] I. Fechete, O. Ersen, F. Garin, L. Lazar, A. Rach, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 444-453.
- [37] J. Horiguchi, Y. Kobayashi, S. Kobayashi, Y. Yamazaki, K. Omata, D. Nagao, M. Konno, M. Yamada, *Appl. Catal. A* 392 (2011) 86-92.
- [38] A. Prabhu, L. Kumaresan, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Appl. Catal.* 374 (2010) 11-17.
- [39] A. Ramanathan, R. Maheswari, D. H. Barich, B. Subramaniam, *Microp. Mesop. Mater.* 190 (2014) 240-247.
- [40] A. Prabhu, A. Al Shoaibi, C. Srinivasakannan, *Appl. Catal. A* 466 (2013) 137-141.
- [41] M. Hussain, P. Akhter, N. Russo, G. Saracco, *Catal. Comm.* 36 (2013) 58-62.
- [42] B.R. Jermy, D.R. Cho, K.V. Bineesh, S.-Y. Kim, D-W. Park, *Microp. Mesop. Mater.* 115 (2008) 281-292.
- [43] M. Hussain, D. Fino, N. Russo, *Chem. Eng. J.* 238 (2014) 198-205.
- [44] M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* 35 (1974) 225-231.
- [45] J. Balamurugan, A. Pandurangan, R. Thangamuthu, *Org. Electron.* 14 (2013) 1833-1843
- [46] R. Atchudan, A. Pandurangan, *Microp. Mesop. Mater.* 167 (2013) 162-175
- [47] M. Chow, G.B. McVicker, *J. Catal.* 112 (1988) 303-312.
- [48] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Top. Catal.* 55 (2012) 700-709.
- [49] D. Teschner, Z. Paal, *React. Kinet. Catal. Lett.* 68 (1999) 25-33.
- [50] D. Teschner, D. Duprez, Z. Paal, *J. Mol. Catal.* 179 (2002) 201-212.

- [51] C. Poupin, L. Pirault-Roy, C. La Fontaine, L. Toth, M. Chmam, A. Wootsch, Z. Paal, *J. Catal.* 272 (2010) 315-319.
- [52] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Catal. Comm.* 17 (2012) 173-178.
- [53] M.A. Vicerich, V.M. Benitez, C. Especel, F. Epron, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A* 453 (2013) 167-174.
- [54] L.B. Galperin, J.C. Bricker, J.R. Holmgren, *Appl. Catal. A* 239 (2003) 297-304.
- [55] J. Shen, X. Yin, D. Karpuzov, N. Semagina, *Catal. Sci. Tech.* 3 (2013) 208-221.
- [56] L. Piccolo, S. Nassreddine, G. Toussaint, C. Geantet, *ChemSusChem* 5 (2012) 1717-1723.
- [57] M.A. Vicerich, V.M. Benitez, C. Especel, F. Epron, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A* 453 (2013) 167-174.
- [58] P. Samoila, F. Epron, P. Marecot, C. Especel, *Appl. Catal. A* 462-463 (2013) 207-219.
- [59] S.A. D'Ippolito, L.B. Gutierrez, C.R. Vera, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A* 452 (2013) 48-56.
- [60] I. Fechete, B. Donnio, O. Ersen, T. Dintzer, A. Djeddi, F. Garin, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2791-2800.
- [61] S. Haddoum, I. Fechete, B. Donnio, F. Garin, D. Lusic, C.E. Chitour, *Catal. Comm.* 27 (2012) 141-147.
- [62] A. Boulaoued, I. Fechete, B. Donnio, M. Bernanrd, P. Turek, F. Garin, *Microp. Mesop. Mater.* 155 (2012) 131-142.
- [63] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, H. Metiu, *J. Catal.* 278 (2011) 297-309.
- [64] T. Herranz, S. Rojas, F.J. Perez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 311 (2006) 66-75.
- [65] S. Hwang, U. G. Hong, J. Lee, J. G. Seo, J. H. Baik, D. J. Koh, H. Lim, I. K. Song, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 2016-2021.
- [66] S. Abello, C. Berruoco, D. Montane, *Fuel* 113 (2013) 598-609.
- [67] P. H. Choi, K.-W. Jun, S.-J. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Catal. Lett.* 40 (1996) 115-118.
- [68] R. Saththawong, N. Koizumi, C. Song, P. Prasassarakich, *Top. Catal.* 57 (2014) 588-594.
- [69] F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* (2003) 2136-2137.
- [70] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* 27 (1994) 4145-4159.
- [71] B.-G. Park, W. Guo, X. Cui, J. Park, C.-S. Ha, *Microp. Mesop. Mater.* 66 (2003) 229-238.
- [72] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J.P. Pariente, *J. Catal.* 156 (1995) 65-74.
- [73] S.K. Badamali, R. Vinodhkumar, U. Sundararajan, P. Selvam, in: V. Murugesan, B. Arabindoo and M. Palanichamy (Eds.), *Recent Trends in Catalysis*, Narosa, New Delhi, 1999) p. 545.
- [74] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobalda, C. Lamberti, E. Giomello, A. Zecchina, G. Leofani, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* 148 (1996) 486-501.

**Figures and Tables**

**Fig. 1.** Small-angle XRD patterns of Fe-KIT-6 catalysts synthesized at 100°C for 24 h with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$  (a),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$  (b),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$  (c), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) synthesized at 100°C for 48 h (d), 72 h (e), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) synthesized at 130°C for 24 h (f).

**Fig. 2.** N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Fe-KIT-6 catalysts synthesized at 100°C for 24 h with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$  (a),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$  (b),  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$  (c), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) synthesized at 100°C for 48 h (d), 72 h (e), Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) synthesized at 130°C for 24 h (f).

**Fig. 3.** SEM images of Fe-KIT-6 catalysts with  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$  (a) and  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$  (b).

**Fig. 4.** FT-IR spectra of Fe-KIT-6 catalysts synthesized at different  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios: (a) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ), (b) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ), and (c) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ).

**Fig. 5.** EPR spectra of Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ) catalysts.

**Fig. 6.** XPS spectra of (a) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ), (b) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ), and (c) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) catalysts.

**Fig. 7.** Effect of temperature on the CO<sub>2</sub> hydrogenation of a) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=60$ ), (b) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=30$ ), and (c) Fe-KIT-6 ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}=10$ ) catalysts (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 4:1 at atmospheric pressure;  $m_{\text{catalyst}} = 60$  mg; the catalyst samples were reduced at 350°C for 2 h - 50 ml·min<sup>-1</sup>).

**Table 1.** Effect of the synthesis temperature, effect of the synthesis time and effect of the  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  molar ratios on the structural and textural properties of the calcined Fe-KIT-6 catalysts.

**Table 2.** Effect of the  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Fe}}$  ratios and temperature on the conversion of MCP.

***Chapitre IV***  
**Réactivité de catalyseurs**  
**monométalliques**  
**mésoporeux à base de Nickel**

### IV.1. Introduction

Ce chapitre concerne les techniques les plus utilisées lors de nos travaux pour caractériser les catalyseurs Ni-KIT-6 qui ont été préparés par la voie hydrothermale, en utilisant le chlorure de nickel et le sulfate de nickel comme précurseur des ions de nickel.

#### *Rappel de notation de catalyseurs contenus dans ce chapitre*

Notation	Catalyseur	Mode opératoire	Rap Si/Ni	Précurseur	T de vieillissement (°C)
Rim036	30FeC-KIT-6	1	30	Chlorure de Ni	100
Rim024	20NiC-KIT-6	1	20	Chlorure de Ni	100
Rim025	20NiC-KIT-6	2	20	Chlorure de Ni	100
Rim026	20NiC-KIT-6	3	20	Chlorure de Ni	100
Rim030	10NiC-KIT-6	1	10	Chlorure de Ni	100
Rim031	10NiC-KIT-6	2	10	Chlorure de Ni	100
Rim032	10NiC-KIT-6	3	10	Chlorure de Ni	100
Rim037	10NiC-KIT-6	2	10	Chlorure de Ni	100
Rim038	8NiC-KIT-6	3	8	Chlorure de Ni	100
Rim042	30NiC-KIT-6	1	30	Chlorure de Ni	130
Rim043	10NiC-KIT-6	2	10	Chlorure de Ni	130
Rim044	8NiC-KIT-6	3	8	Chlorure de Ni	130
Rim039	30NiS-KIT-6	1	30	Sulfate de Ni	100
Rim027	18NiS-KIT-6	1	18	Sulfate de Ni	100
Rim028	18NiS-KIT-6	2	18	Sulfate de Ni	100
Rim029	18NiS-KIT-6	3	18	Sulfate de Ni	100
Rim033	12NiS-KIT-6	1	12	Sulfate de Ni	100
Rim034	12NiS-KIT-6	2	12	Sulfate de Ni	100
Rim035	12NiS-KIT-6	3	12	Sulfate de Ni	100
Rim040	10NiS-KIT-6	2	10	Sulfate de Ni	100
Rim041	9NiS-KIT-6	3	9	Sulfate de Ni	100

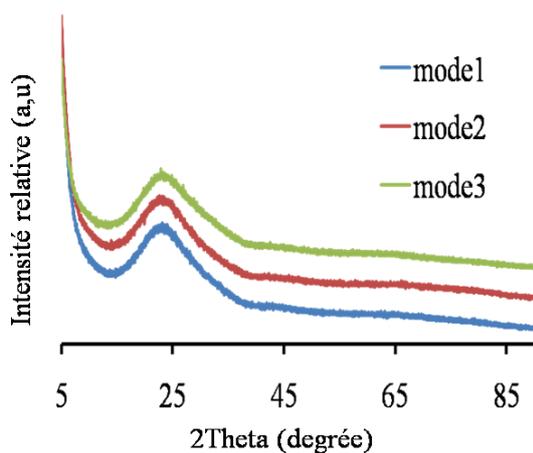
## IV.2. Catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale avec le chlorure de nickel comme précurseur. Caractérisation physico-chimique

### IV.2.1. Diffraction des rayons X

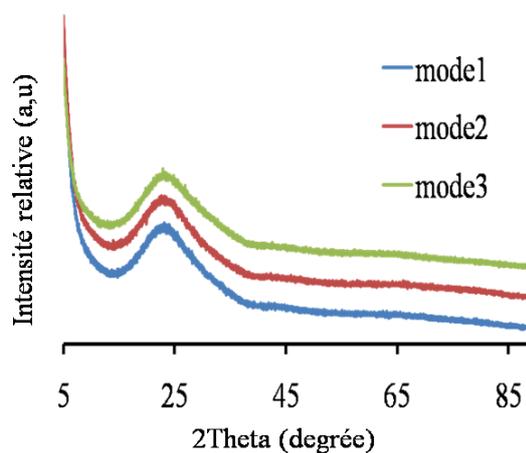
L'étude de la diffraction des rayons X a été effectuée sur les catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale en utilisant le chlorure de nickel comme précurseur. Les diffractogrammes des rayons X aux grands angles, en occurrence entre 5 et 90° sont représentés dans les Figures IV.1 à IV.4. L'indexation de ces diffractogrammes montre la présence un large pic autour 23°. Ce pic correspond à de la silice - SiO<sub>2</sub> amorphe. Aucun autre pic n'a été détecté, sur aucun autre chromatogramme, ce qui suggère l'absence de pic de nickel. Quelles que soient la méthode de préparation, la valeur du rapport Si/Ni et la température de vieillissement, le nickel n'a pas été détecté par l'étude des analyses de diffraction des rayons X. Ce phénomène a déjà été observé par d'autres auteurs [1-4]. Cependant, on peut penser que l'absence des pics de diffraction des rayons X observée sur les échantillons de Ni-KIT-6, synthétisés selon les différentes conditions opératoires, peut être due :

- Soit à la quantité trop faible du nickel incorporé dans la matrice mésoporeuse KIT-6.
- Soit que le nickel est bien dispersé de façon homogène.
- Soit que le nickel est incorporé à l'intérieur de la matrice de silice KIT-6 et il est impossible d'être détecté par la technique de diffraction des rayons X quand la taille de particules est inférieure à 4 nm.

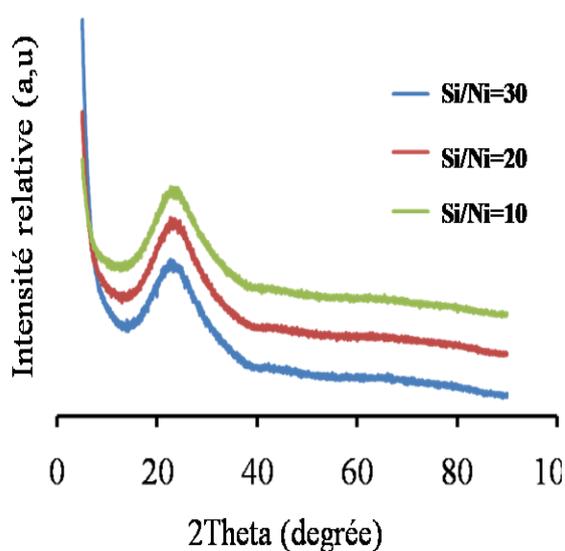
Les trois points ont été soulevés, dans la partie précédente, concernant les catalyseurs à base de fer synthétisés par le biais de la voie hydrothermale.



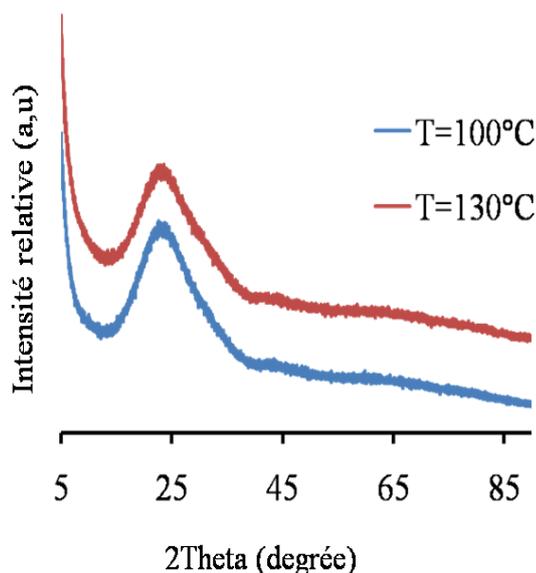
**Fig.IV.1.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 20Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.



**Fig. IV.2.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 10Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.



**Fig.IV.3.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500°C, Si/Ni= 30, 20, 10.



**Fig.IV.4.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500 °C, température de synthèse de 100 and 130°C.

#### IV.2.2. Adsorption - désorption d'azote

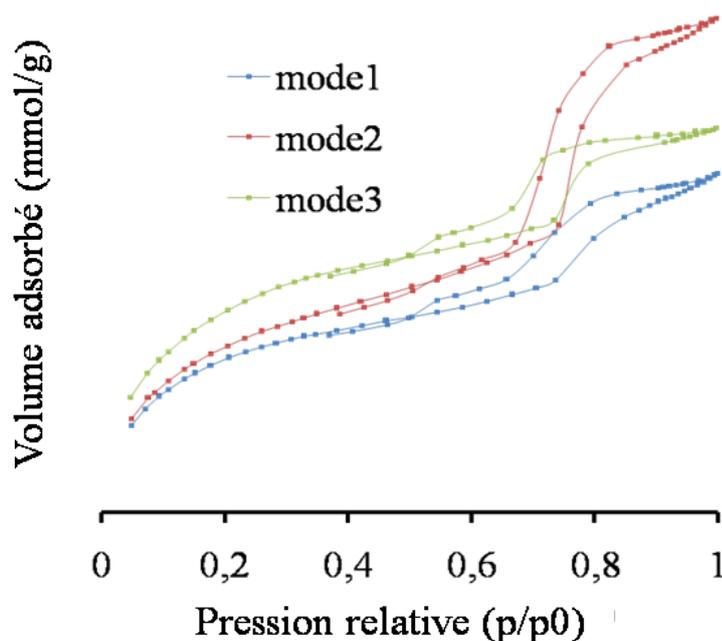
Les Figures IV.5 à IV.8 représentent les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (-196°C) des catalyseurs Ni-KIT-6 qui ont été synthétisés par la voie hydrothermale selon différentes conditions opératoires. D'une manière holistique, les isothermes présentent des hystérésis

d'adsorption - désorption de type H1, classifiées comme étant des isothermes de type IV selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Ce type d'isothermes est caractéristique aux matériaux mésoporeux. Par la suite, nous allons présenter les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des Ni-KIT-6 obtenues selon différentes conditions où varie : -i) le mode opératoire, -ii) la valeur du rapport Si/Ni dans la matrice mésoporeuse et -iii) la température de la synthèse hydrothermale.

#### a) L'influence du mode opératoire sur les propriétés texturales de Ni-KIT-6

Les isothermes d'adsorption-désorption, des catalyseurs de Ni-KIT-6 synthétisés selon les différents modes opératoires 1, 2 et 3, en employant comme précurseur le chlorure de Ni avec des rapports de Si/Ni = 20 et 10, sont présentées respectivement sur les Figure IV.5 et IV.6.

La Figure IV.5, présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs 20NiC-KIT-6 calcinés et synthétisés avec les modes opératoires 1, 2 et 3. Il est clair que le mode opératoire utilisé change l'allure de l'isotherme du matériau mésoporeux. Les catalyseurs ne présentent plus une isotherme de type IV avec une hystérèse de type H1. La variation du mode opératoire conduit à des matériaux qui présentent une quantité différente de volume adsorbé. Les valeurs des pressions relatives  $0.5 < p/p^0 < 1$  présentent la première condensation capillaire de gaz dans les mésopores des catalyseurs 20NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1 et 3. Un léger décalage de l'hystérèse vers les fortes valeurs de pressions relatives ( $0.68 < p/p^0 < 1$ ) a été observé pour le catalyseur 20NiC-KIT-6 synthétisé en utilisant le mode opératoire 2. Les isothermes de ces deux échantillons 20NiC-KIT-6 synthétisés selon le mode opératoire 1 et 3 présentent deux marches de désorption qui résultent des pores partiellement bloqués. La première marche de désorption est relative aux mésopores ouverts et la deuxième marche de désorption est due aux mésopores bloqués.



**Fig.IV.5.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni =20) calcinés à 500°C.

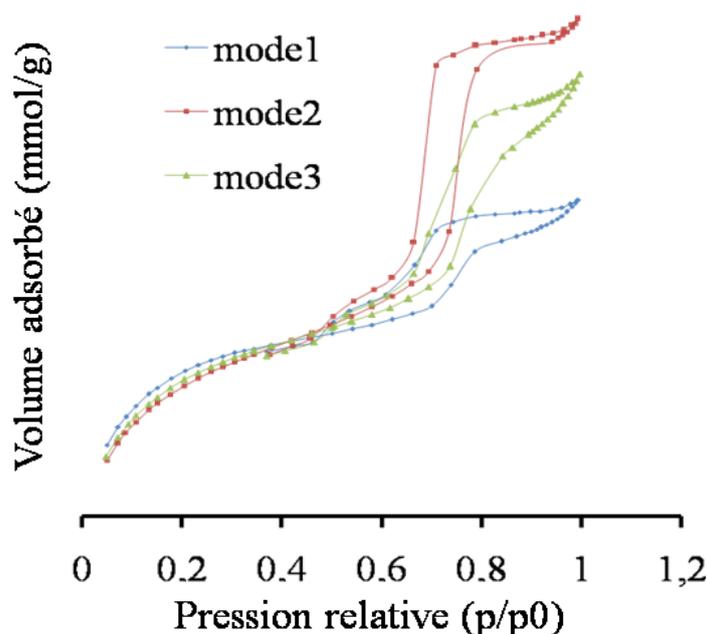
Les caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux 20Ni-KIT-6 sont rassemblées dans le Tableau IV. 1.

**Tableau IV.1.** Caractéristiques texturales des catalyseurs préparés selon les modes opératoires 1, 2 et 3.

Catalyseur	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)
20Ni-KIT-6 mode 1	722	0,63	3,5
20Ni-KIT-6 mode 2	786	0,5	2,7
20Ni-KIT-6 mode 3	724	0,48	2,7

Selon les résultats présentés dans le Tableau IV.1, on constate que la surface spécifique BET du catalyseur synthétisé selon le mode 2 est supérieure par rapport à celles des catalyseurs synthétisés selon les modes opératoires 1 et 3. L'échantillon synthétisé selon le mode 1 présente des caractéristiques texturales proches de celles de l'échantillon synthétisé selon le mode 3. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote, correspondant aux catalyseurs 10NiC-KIT-6 avec un rapport Si/Ni = 10, qui ont été synthétisés selon différentes conditions opératoires, en utilisant le

précurseur de chlorure de nickel, sont présentées sur la Figure IV.6. Les isothermes présentent des hystérésis d'adsorption-désorption de type H1. Les volumes adsorbés sont similaires pour les 3 échantillons dans le domaine des pressions relatives  $0.2 < p/p^0 < 0.6$  avant la condensation capillaire. Les hystérésis correspondant aux catalyseurs 10NiC-KIT-6 synthétisés par les modes 1 et 3 présentent une première condensation capillaire dans une gamme de pressions relatives  $p/p^0$  variant entre 0.5 et 1. Ceci semble montrer que des pores ouverts et des pores bloqués sont présents aux deux extrémités. L'échantillon synthétisé par le mode opératoire 2 présente une hystérésis d'adsorption-désorption de type H1. Les branches d'adsorption-désorption sont parallèles, et présentent une large boucle d'hystérésis ; la première condensation capillaire a lieu dans une gamme de pression  $p/p^0$  comprise entre 0.5 et 0.8. La condensation s'effectue avec un volume adsorbé plus élevé avec des pores plus larges.



**Fig. IV.6.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni=10) calcinés à 500°C.

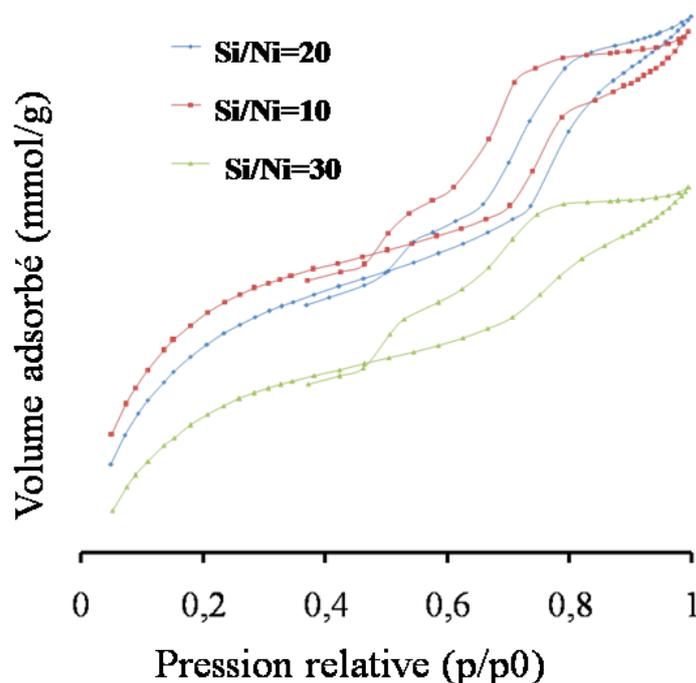
Le Tableau IV.2 récapitule les résultats obtenus concernant la surface spécifique BET, le volume des pores et le diamètre moyen des pores. On observe, d'une manière générale, que les surfaces spécifiques ainsi que le volume poreux total sont presque similaires. L'augmentation du volume adsorbé dans le domaine de la condensation capillaire conduit à des pores avec une grande dimension alors que le diamètre des pores pour le catalyseur synthétisé selon le mode 2 est plus élevé par rapport au catalyseur synthétisé selon le mode 1.

**Tableau IV.2.** Caractéristiques texturales des catalyseurs 10 Ni-KIT-6 préparés selon les modes opératoires 1, 2 et 3.

Catalyseur	Surface spécifique BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diamètre des pores (nm)
10Ni-KIT-6 mode 1	724	0,5	2,6
10Ni-KIT-6 mode 2	704	0,6	3,6
10Ni-KIT-6 mode 3	714	0,6	3,3

### b) Influence du rapport Si/Ni

La Figure IV.7 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons Ni-KIT-6 ayant différentes valeurs du rapport Si/Ni pour la comparaison (30, 20 et 10). Les isothermes correspondant aux catalyseurs de Ni-KIT-6 avec des rapports Si/Ni = 30, 20, 10 sont de types IV avec une hystérésis de type H1. Le changement de forme de la boucle d'hystérésis résulte dans la présence des pores de forme et de tailles différentes. Ces isothermes présentent deux populations de pores correspondant aux pores ouverts et bloqués. L'augmentation de la valeur de la pression relative  $p/p^0$  de l'ordre de 0,5 -1 est due à la condensation capillaire d'azote à l'intérieur des mésopores.



**Fig. IV.7.** Isothermes d'adsorption-désorption ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 30, 20, 10) calcinés à  $500^{\circ}\text{C}$ .

Les caractéristiques texturales des matériaux, déduites des isothermes, sont rassemblées dans le Tableau IV.3.

**Tableau IV.3.** Caractéristiques texturales des catalyseurs Ni-KIT-6 avec des rapports de Si/Ni =30, 20, 10.

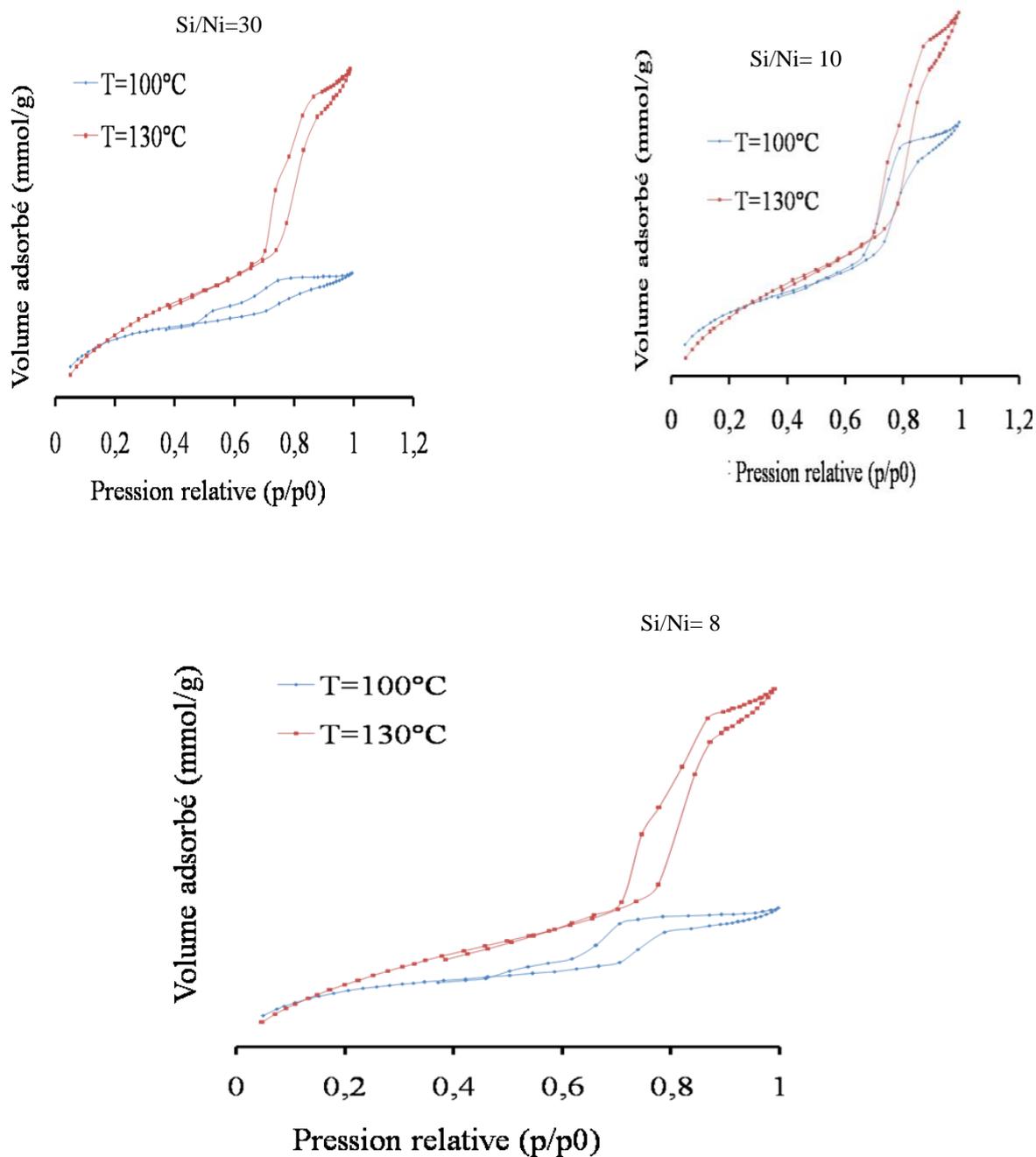
Catalyseur	Surface spécifique	Volume poreux	Diamètre des pores
	BET (m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)	(nm)
30Ni-KIT-6	607	0,4	2,6
20Ni-KIT-6	691	0,5	2,8
10Ni-KIT-6	724	0,5	2,6

D'après les analyses de BET, nous avons constaté que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel. En revanche les valeurs des volumes de pores ainsi que les diamètres de pores sont similaires pour les catalyseurs 20NiC-KIT-6 et 10NiC-KIT-6. Alors que le catalyseur 30NiC-KIT-6 présente une faible surface spécifique et un faible volume poreux. L'augmentation de la teneur en nickel conduit à des catalyseurs présentant un grand volume adsorbé (comparaison de la hauteur du domaine de pressions relatives  $p/p^0$  compris entre 0,2 et 0,5 avant la condensation capillaire). Ceci semble se corrélérer avec les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés.

#### c) Influence de la température de la synthèse hydrothermale

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (-196°C), pour tous les catalyseurs Ni-KIT-6 qui ont été préparés par la méthode hydrothermale avec la variation de la température de synthèse « 100°C et 130°C », présentent des hystérésis d'adsorption désorption de type H1 (Figure IV.8). Elles peuvent être classées comme étant des isothermes de type IV selon la classification IUPAC, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les hystéréses changent de forme probablement due à une modification de la morphologie des pores. L'échantillon 30NiC-KIT-6 synthétisé à 100°C, présente une première condensation capillaire dans une gamme de pressions relatives  $p/p^0$  variant entre 0.5 à 1. L'hystérésis du catalyseur 30NiC-KIT-6 synthétisé à 130°C présente un léger décalage vers les valeurs fortes de pressions relatives de  $p/p^0$ . Ceci conduit à augmenter la surface spécifique et le diamètre des pores. L'échantillon 10NiC-KIT-6 synthétisé à 100°C présente une première condensation capillaire dans une gamme de pressions relatives  $p/p^0$  variant entre 0.6 à 1. Un léger décalage de cycle d'hystérésis a lieu sur le catalyseur 10NiC-KIT-

6 à 130°C vers les valeurs fortes de pressions relatives  $p/p^0$ . Ce traitement a conduit à augmenter la surface spécifique et le diamètre des pores. Nous avons observé la même chose pour les isothermes du catalyseur 8NiC-KIT-6 où l'augmentation de la température de synthèses conduit à une augmentation de la surface spécifique ainsi que du diamètre des pores.



**Fig.IV. 8.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 30, 10, 8) calcinés à 500 °C.

Dans le Tableau IV.4, nous présentons le résumé des résultats obtenus avec les catalyseurs Si/Ni =30,10 et 8 synthétisés à 100°C et 130°C.

**Tableau IV.4.** Caractéristiques texturales des catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni =30,10, 8) synthétisés à différentes températures.

Catalyseurs	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)
<b>Si/Ni = 30</b>			
Ni-KIT-6 à 100°C	607	0,4	2,6
Ni-KIT-6 à 130°C	661	0,7	4,6
<b>Si/Ni = 10</b>			
Ni-KIT-6 à 100°C	632	0,5	2,8
Ni-KIT-6 à 130°C	642	0,8	5,1
<b>Si/Ni = 8</b>			
Ni-KIT-6 à 100°C	619	0,4	2,9
Ni-KIT-6 à 130°C	685	0,8	5,2

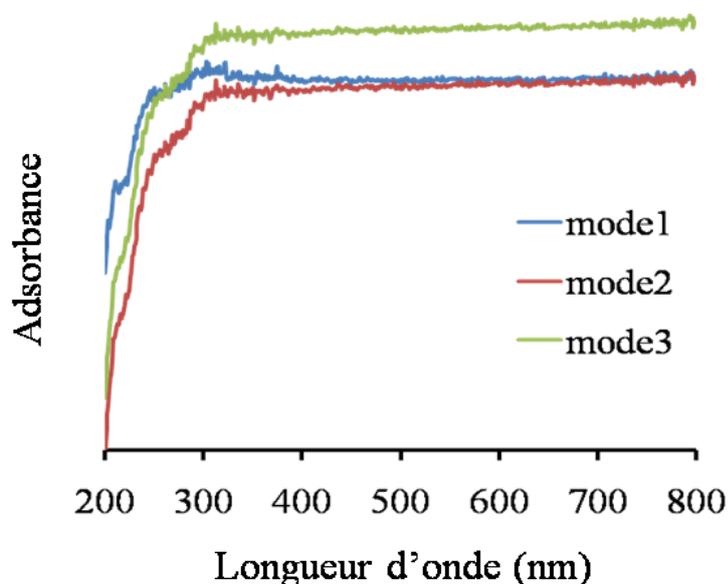
### IV.2.3. Spectroscopie d'UV-Vis

#### a) L'influence du mode opératoire

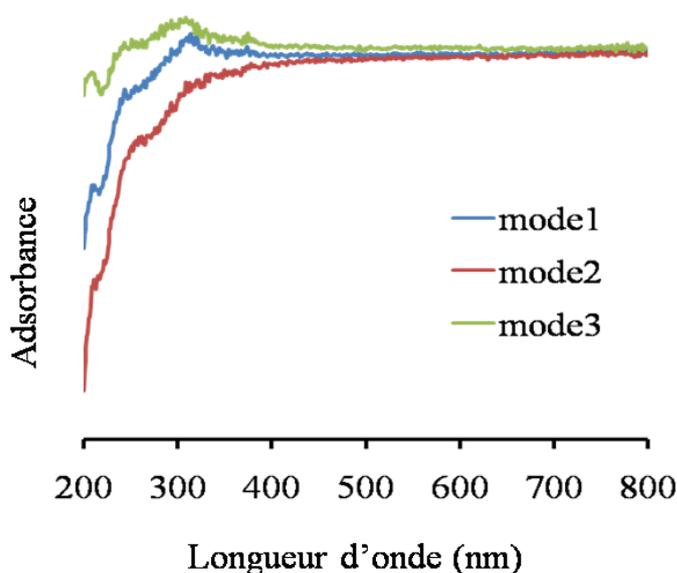
Les Figures IV.9 et IV.10 présentent les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs Ni-KIT-6 préparés selon différents modes opératoires. Les spectres d'UV-Vis pour ces échantillons contiennent des bandes comprises entre 200-350 nm, en l'occurrence trois bandes d'absorption de faible intensité à 210 nm, 249 nm et 302 nm. Les bandes d'absorption à 210 nm et 249 nm sont dues à la présence de Ni<sup>2+</sup> en coordination tétraédrique [5]. La bande d'absorption à 302 nm correspond à la transition des électrons des ions de Ni<sup>2+</sup> de structure électronique [Ar] 4s03d8, en symétrie octaédrique. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par D. Liu et al. [6] qui ont étudié par spectroscopie UV-Vis l'oxyde de nickel supporté sur la matrice mésoporeuse MCM-41. D'après Z. Zhu et al. [7], une bande d'absorption UV-Vis a été détectée à 308 nm attribuée à la transition 3d de Ni<sup>2+</sup> en coordination octaédrique de la structure cubique de NiO.

Les résultats des analyses d'UV-Vis indiquent que les ions de nickel sont incorporés dans la matrice mésoporeuse de KIT-6 dans une coordination tétraédrique et octaédrique. L'existence concomitante d'ions de nickel dans les deux types de coordination fut observée pour les trois

modes opératoires suggérant qu'il n'existe pas de différences pour l'incorporation du nickel entre ces modes opératoires. Il faut juste noter que les échantillons de Ni-KIT-6 (Si/Ni=10) avec une grande quantité de phase active présentent des bandes d'absorption bien distinguées et il s'avère que les meilleurs modes opératoires sont le 1 et le 3. Le mode opératoire 2 conduit à l'insertion d'une faible quantité de nickel en comparaison avec les modes opératoires 1 et 3.



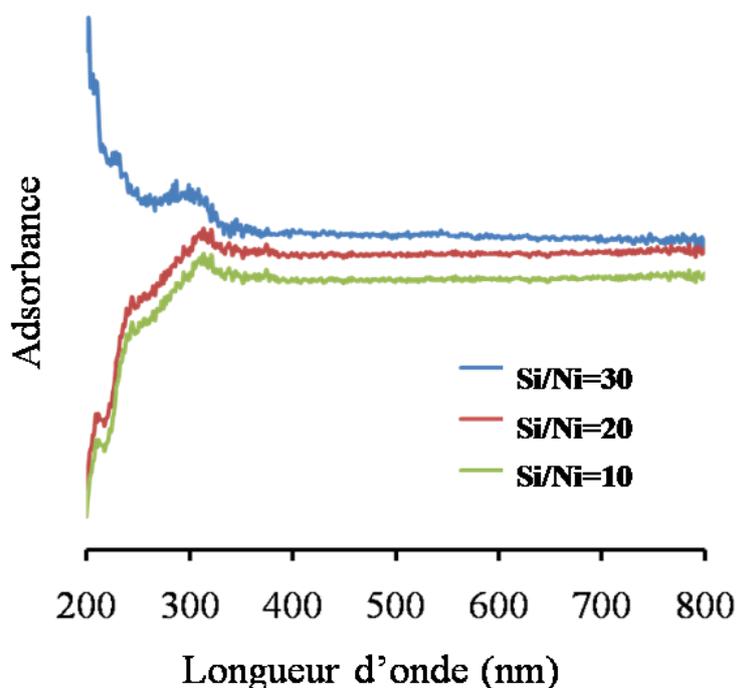
**Fig.IV.9.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 20) calcinés à 500 °C.



**Fig.IV.10.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 10) calcinés à 500 °C.

### b) Influence du rapport Si/Ni

Les spectres d'absorption pour les catalyseurs Ni-KIT-6 avec différents rapports Si/Ni (30, 20, 10) sont présentés dans la Figure IV.11. Trois bandes d'absorption ont été détectées à 208 nm, 213 nm et 285 nm pour le catalyseur 30NiC-KIT-6. Les bandes à 208 nm et 213 nm représentent les ions de  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique et la bande d'absorption à 285 nm est généralement attribuée au transfert de charge des espèces Ni octaédriques dans les réseaux NiO [8,9]. Les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs NiC-KIT-6 avec des rapports Si/Ni = 20 et 10, présentent en commun trois bandes d'absorption à 205 nm, 243 nm et 301nm. Ces dernières correspondent au transfert de charge de  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique et octaédrique respectivement [5,10, 11].

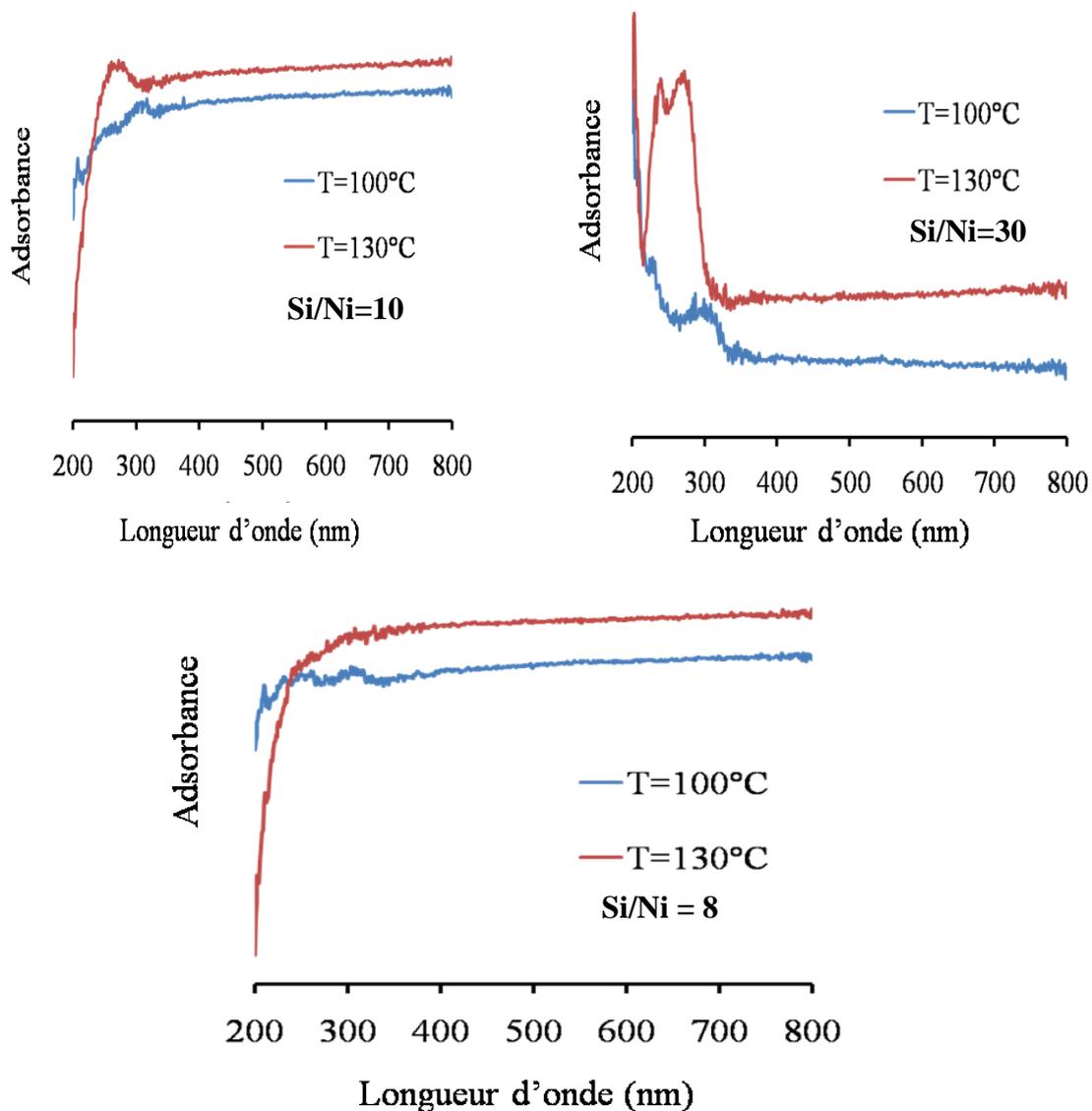


**Fig. IV.11.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.

### c) Influence de la température de synthèse

Les spectres d'absorption pour les catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 30, 10, 8) synthétisés à 100°C et 130°C sont regroupés dans la Figure IV.12. Les spectres d'absorption du catalyseur 30NiC-KIT-6 synthétisé à 100°C, présentent deux bandes d'absorption à 218 nm et 290 nm. Ces bandes d'absorption sont typiquement associées à la transition de transfert de charge entre  $\text{O}^{2-}$  (2p)  $\rightarrow$   $\text{Ni}^{2+}$  (3d) [12]. Deux bandes d'absorption ont été détectées, à 237nm et 260nm, pour le

catalyseur 30NiC-KIT-6 synthétisé à 130°C. Ces bandes correspondent aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique. Il est bien clair que l'intensité de ce signal d'UV-Vis augmente avec l'augmentation de la température de la synthèse (de 100 à 130°C). Deux bandes d'absorption, à 205 nm et 242 nm, ont été observées sur les spectres d'UV-Vis correspondant aux catalyseurs 10NiC-KIT-6 et 8NiC-KIT-6. Ces pics sont attribués aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique. Des bandes d'absorption à 259 nm et 266 nm ont été détectées pour les mêmes catalyseurs synthétisés à 130°C. Cette bande montre la présence de  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique.



**Fig.IV.12.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni/KIT-6 calcinés à 500°C.

#### IV.2.4. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques, c'est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. Les spectres IR pour les catalyseurs Ni-KIT-6, sont présentés dans les Figures IV.13 et IV.14. Les résultats des analyses IR montrent une bande de forte intensité située à environ  $1090\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes de faible intensité situées à  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $965\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1090\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à la bande de vibration Si-O-Si asymétrique, la bande à  $810\text{ cm}^{-1}$  correspond à Si-O-Si symétrique [1, 8, 13, 14, 15]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Park et al. [1] et Chaliha et al. [8]. La bande de vibration à  $965\text{ cm}^{-1}$  est probablement due à la liaison Si-OH et Si-O-Ni [14]. Les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge confirment l'existence des ions de Ni incorporés à l'intérieur de la matrice de silice mésoporeuse KIT-6. Ces résultats confirment ceux obtenus par la spectroscopie d'UV-Vis.

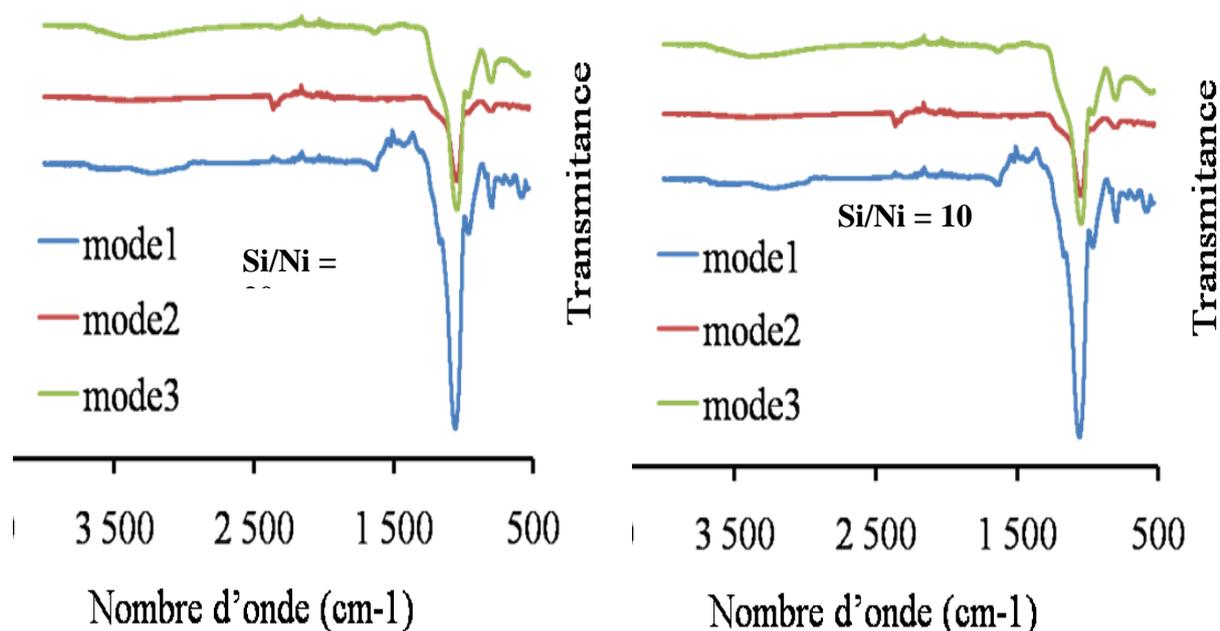


Fig. IV.13. Spectres IR de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500 °C.

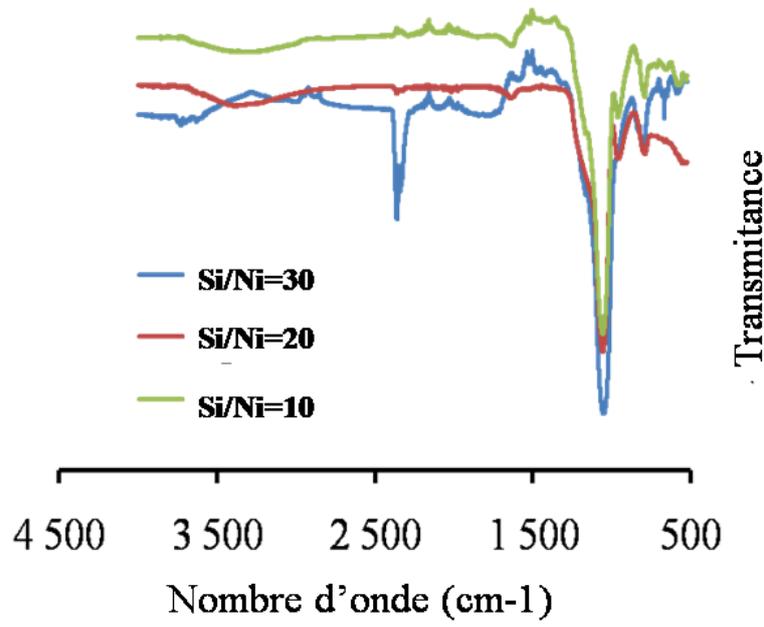


Fig. IV.14. Spectres IR de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500 °C.

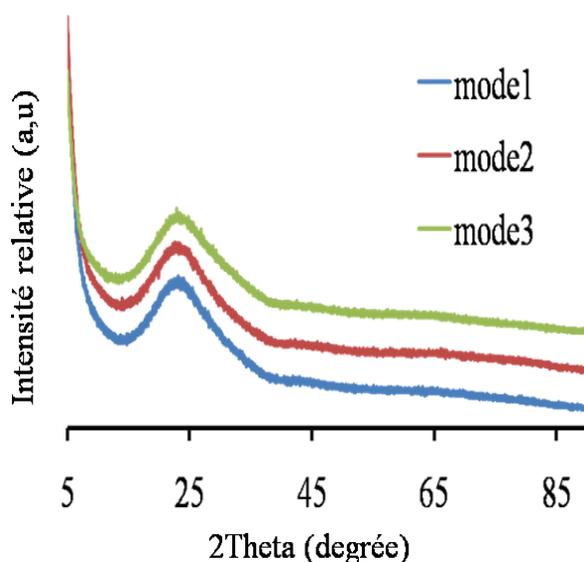
### IV.3. Catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale avec *le sulfate de nickel* comme précurseur. Caractérisation physico-chimique

#### IV.3.1. Influence du mode opératoire

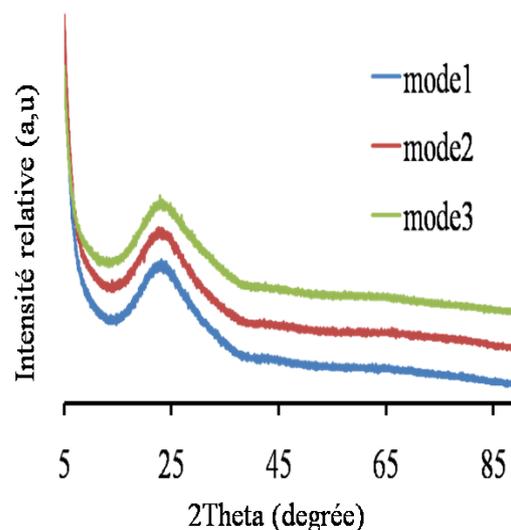
##### IV.3.1.1. Diffraction des rayons X

Pour les catalyseurs Ni-KIT-6, préparés selon différents modes opératoires, les résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons X, avec  $2\theta$  variant entre  $5^\circ$  et  $90^\circ$ , sont présentés dans les Figures IV.15 à IV.18. Tous les diffractogrammes sont identiques et ne présentent qu'un seul pic autour de  $2\theta = 23^\circ$ . Ce pic est attribué à la silice amorphe de la matrice mésoporeuse. Les diffractogrammes montrent l'absence des pics correspondant au Ni quels que soit le mode opératoire. Ce comportement peut être attribué :

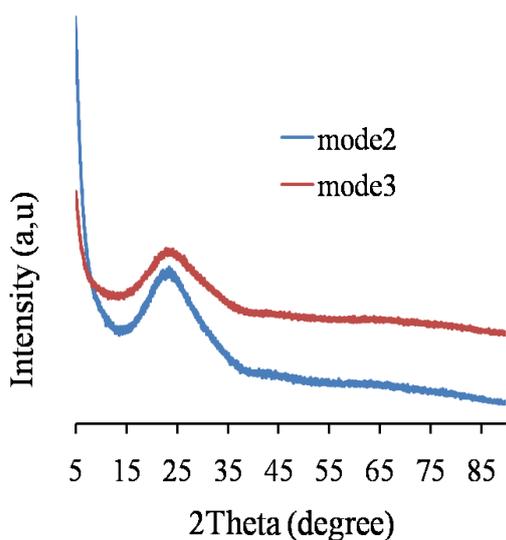
- soit à une quantité de métal introduite très faible ;
- soit que le métal est hautement dispersé, de façon homogène dans la matrice mésoporeuse ;
- soit que le Ni est localisé à l'intérieur de la matrice de silice KIT-6 et le diamètre des particules métalliques est inférieur à la limite de la détection de l'appareil qui est de 4 nm.



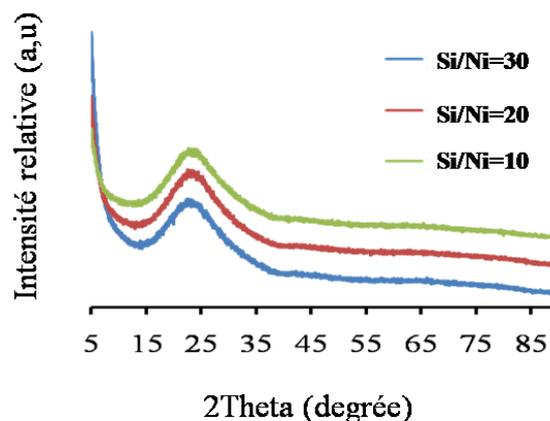
**Fig.IV.15.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 18NiS-KIT-6 calcinés à 500 °C.



**Fig.IV.16.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 12NiS-KIT-6 calcinés à 500°C.



**Fig. IV.17.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs 10NiS-KIT-6 calcinés à 500 °C.

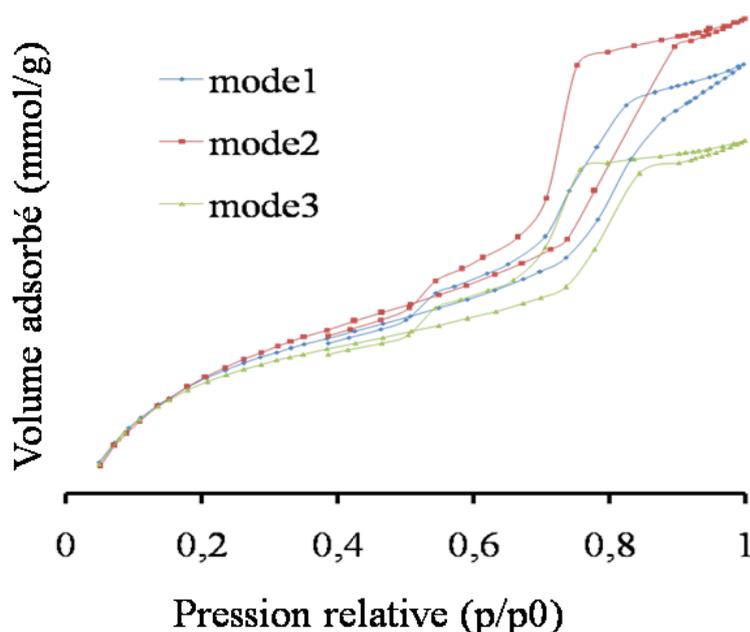


**Fig. IV.18.** Diffractogrammes de rayons X de catalyseurs NiS-KIT-6 calcinés à 500°C.

#### IV.3.1.2. Adsorption - désorption d'azote

Les Figures IV.19 à IV.22 montrent les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (-196°C) des catalyseurs NiS-KIT-6 qui ont été synthétisés par le procédé hydrothermale, en employant comme précurseur le sulfate de Ni, selon différents modes opératoires. Les isothermes d'adsorption- désorption sont de type IV selon la classification IUPAC, avec des hystérésis classifiés de type H1 ; ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux catalyseurs NiS-KIT-6 avec un rapport Si/Ni = 18, qui ont été synthétisés selon différents modes opératoires, sont présentées sur la Figure IV.18. Les isothermes de ces échantillons présentent deux marches de désorption montrant la présence de pores bloqués. La première marche de désorption est relative aux mésopores ouverts et la deuxième marche de désorption est due aux mésopores bloqués. Avec des valeurs de pressions relatives comprises entre  $0.2 < p/p^0 < 0.4$  on montre une adsorption multicouche avant la condensation capillaire du gaz. L'augmentation des pressions relatives  $p/p^0$  de l'ordre de 0,5 à 0,9 est due à la condensation capillaire d'azote à l'intérieur des mésopores.



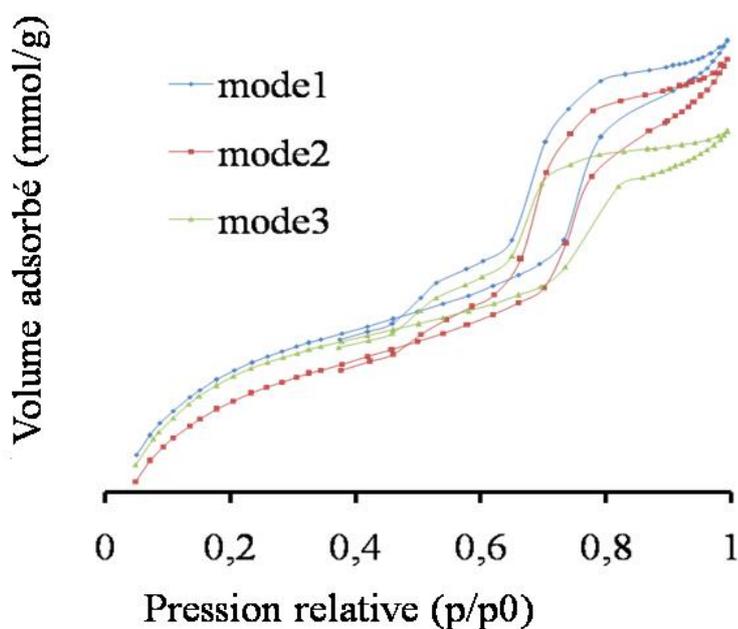
**Fig. IV.19.** Isothermes d'adsorption-désorption de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 18) calcines à 500 °C.

Le Tableau IV.5 récapitule les caractéristiques texturales des Ni-KIT-6 obtenus selon différents modes opératoires. D'après les résultats insérés dans le Tableau IV.5., la surface spécifique BET, diffère peu pour les catalyseurs qui ont été préparés selon le mode opératoire 1, 2 et 3. Les échantillons synthétisés selon le mode 2 présentent les meilleures caractéristiques texturales : grande surface spécifique, plus important volume poreux et diamètre des pores.

**Tableau IV.5.** Caractéristiques texturales des catalyseurs 18NiS-KIT-6 selon les modes 1, 2 et 3.

Mode opératoire	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diamètre des pores (nm)
1	722	0,57	3,2
2	731	0,6	3,3
3	711	0,51	2,9

La Figure IV.20, présente les isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs NiS-KIT-6 synthétisés par selon différents modes opératoires et avec un rapport de Si/Ni = 12. Les cycles hystérésis sont déformés, ceci est dû à la présence de deux populations de pores « pores ouverts et pores bloqués ». Les catalyseurs synthétisés selon le mode 1 et 2 présentent une augmentation du volume adsorbé.



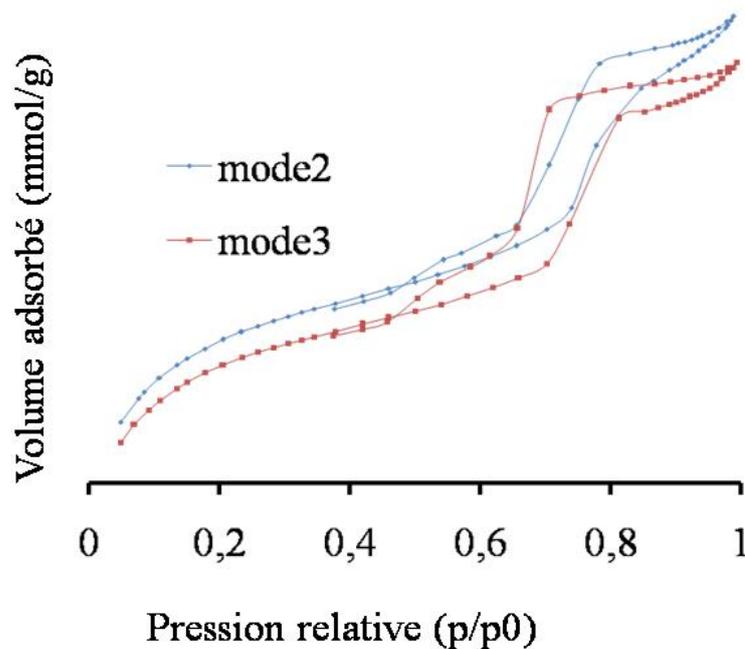
**Fig. IV.20.** Isothermes d'adsorption - désorption ( $-196^\circ\text{C}$ ) de catalyseurs Ni-KIT-6 (Si/Ni = 12) calcinés à  $500^\circ\text{C}$ .

**Tableau IV.6.** Caractéristiques texturales des catalyseurs  $12\text{NiS}/\text{KIT-6}$  selon les modes 1, 2 et 3.

Mode opératoire	Surface spécifique BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diamètre des pores (nm)
1	727	0,58	3,2
2	727	0,58	3,2
3	679	0,57	3,3

Nous avons constaté que la surface spécifique ainsi que le volume poreux et le diamètre de pore sont quasi identiques pour les catalyseurs synthétisés selon le mode 1 et 2. Le catalyseur synthétisé selon le mode 3 présente une surface spécifique plus faible en comparaison avec les deux autres catalyseurs.

La Figure IV.21, présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux catalyseurs NiS-KIT-6 avec le rapport Si/Ni =10, synthétisés selon les modes opératoires 2 et 3. Les isothermes d'adsorption-désorption sont de types IV avec une hystérésis de type H1. Le cycle hystérésis montre la présence de deux formes de pores correspondant aux pores ouverts et bloqués. La condensation capillaire a commencé à des valeurs de pressions relatives de  $p/p^0 \geq 0.5$ . Nous constatons que la valeur de la surface spécifique BET diminue également, de 780 m<sup>2</sup>/g qui correspond au catalyseur synthétisé selon le mode 2 à 735 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur synthétisé selon le mode 3. Les volumes poreux et les diamètres poreux sont similaires (Tableau IV.7.).



**Fig. IV.21.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni/KIT-6 (Si/Ni = 10) calcinés à 500°C.

**Tableau IV.7.** Caractéristiques texturales des catalyseurs 12NiS/KIT-6 selon les modes 2 et 3.

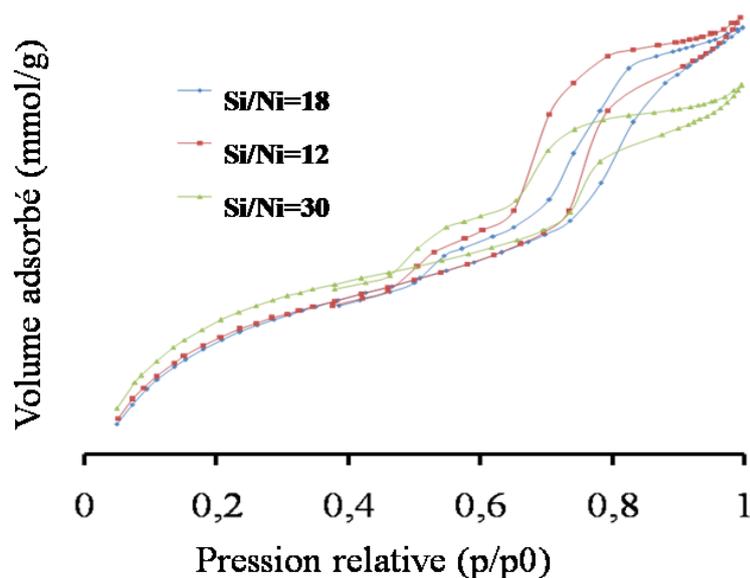
Mode opératoire	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)
2	780	0,6	3,2
3	735	0,6	3,2

### IV.3.2. Influence du rapport Si/Ni

#### IV.3.2.1. Adsorption - désorption d'azote

La Figure IV.22, présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux catalyseurs NiS-KIT-6 avec différents rapports Si/Ni = 30, 18, 12. Les isothermes d'adsorption-désorption sont de types IV avec une hystérésis de type H1. La première marche de désorption est relative aux mésopores ouverts et la deuxième marche de désorption est due aux mésopores bloqués.

La condensation capillaire a commencé à des valeurs de pressions relatives de  $p/p_0 \geq 0.5$ . La valeur de la surface spécifique ainsi que le volume des pores diminuent lorsque la teneur en Ni augmente. La diminution de la surface spécifique ainsi que du volume poreux est probablement due à l'existence de particules de Ni dans la matrice mésoporeuse KIT-6 sous forme d'agrégats.



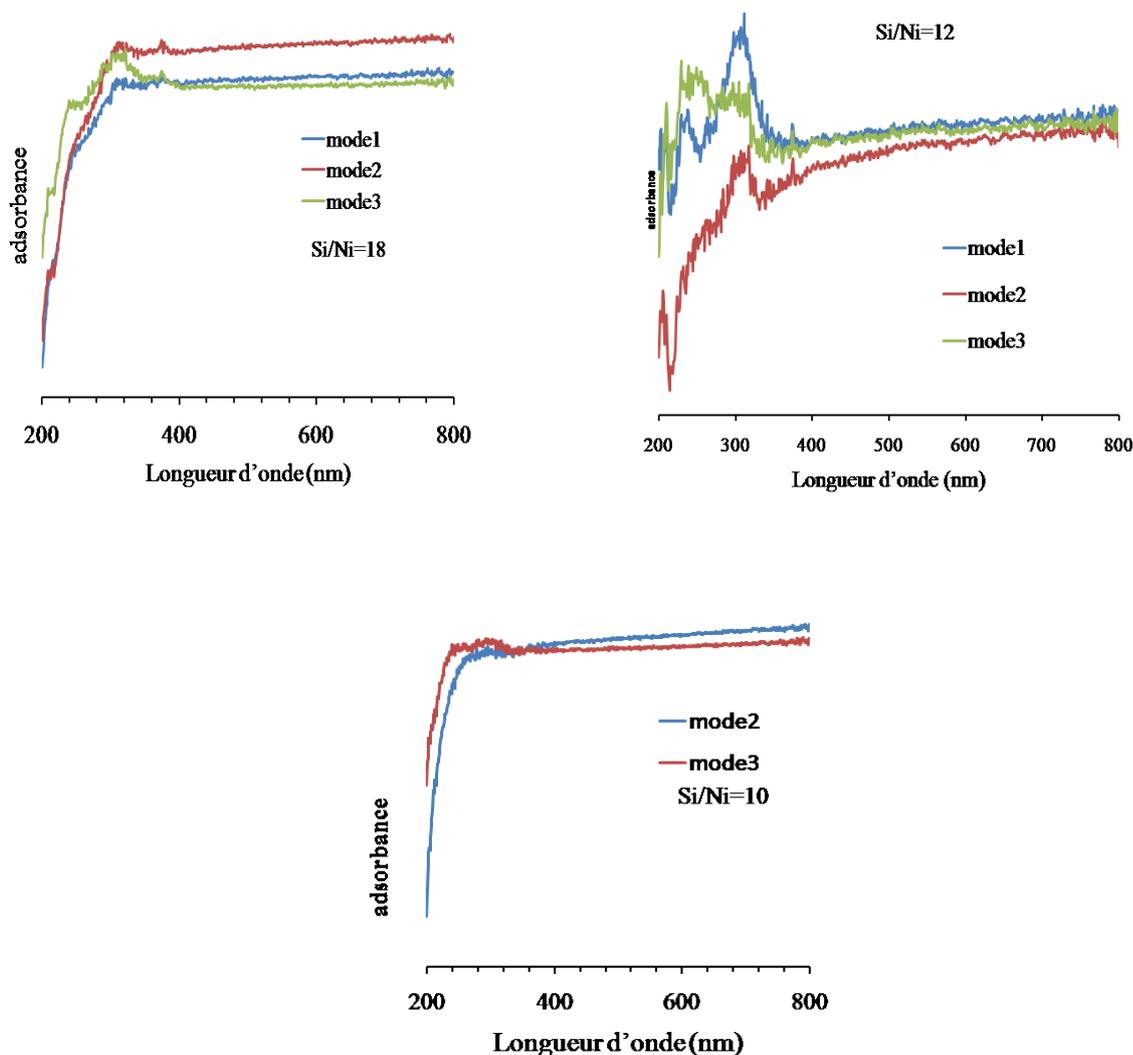
**Fig. IV.22.** Isothermes d'adsorption-désorption (-196°C) de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500 °C.

**Tableau IV.8.** Caractéristiques texturales des catalyseurs NiS-KIT-6 avec les rapports de Si/Ni =30-18-12 (Mode 1).

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)
30Ni-KIT-6	757	0,5	2,8
18Ni-KIT-6	722	0,6	3,2
12Ni-KIT-6	727	0,6	3,2

#### IV.3.2.2. Spectroscopie d'UV-Vis

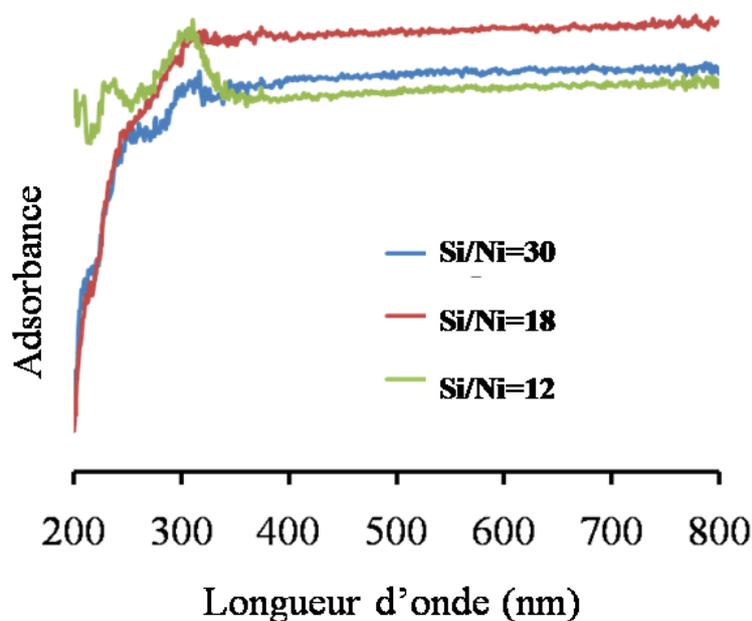
Les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs NiS-KIT-6 synthétisés selon différents modes opératoires sont regroupés dans la Figure IV.23.



**Fig. IV.23.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.

Les spectres d'absorption UV-Visible pour les catalyseurs NiS-KIT-6, avec les rapports Si/Ni = 18 et 12, synthétisés selon différents modes opératoires, présentent en commun trois bandes d'absorption de faible intensité à environ 210 nm, 240 nm et 298 nm. Les deux premières bandes d'absorption, à 210 nm et 240 nm, sont dues à la présence de  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique [16,17]. La bande d'adsorption à 298 nm correspond à la transition des électrons des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en symétrie octaédrique. Le catalyseur synthétisé selon le mode opératoire 3, avec le rapport Si/Ni de 10, présente deux bandes d'adsorption, plus exactement à 290 nm et 240 nm. Le catalyseur synthétisé selon le mode opératoire 2, de même rapport Si/Ni, présente une bande à 290 nm. La bande à 240 nm est due aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique ; la bande à 290 nm correspond à  $\text{Ni}^{2+}$  en sites octaédriques.

Les spectres d'absorption UV-Vis pour les catalyseurs Ni-KIT-6 avec différents rapports Si/Ni = 30, 18, 12 sont portés dans la Figure IV.24.

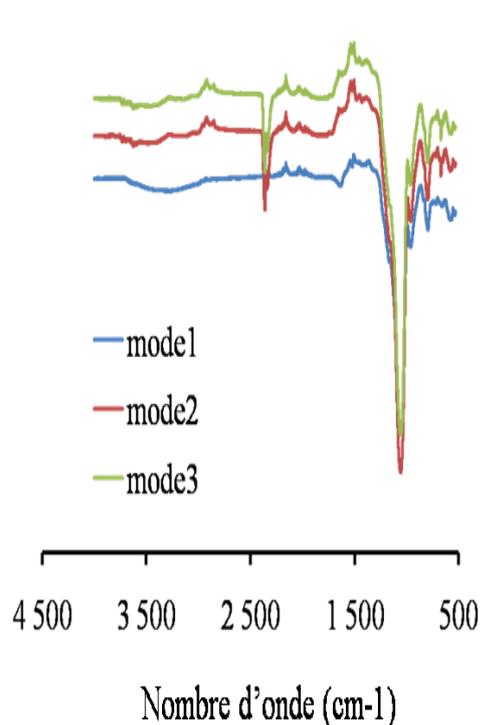


**Fig. IV.24.** Spectres UV-Visible de catalyseurs Ni-KIT-6 calcinés à 500°C.

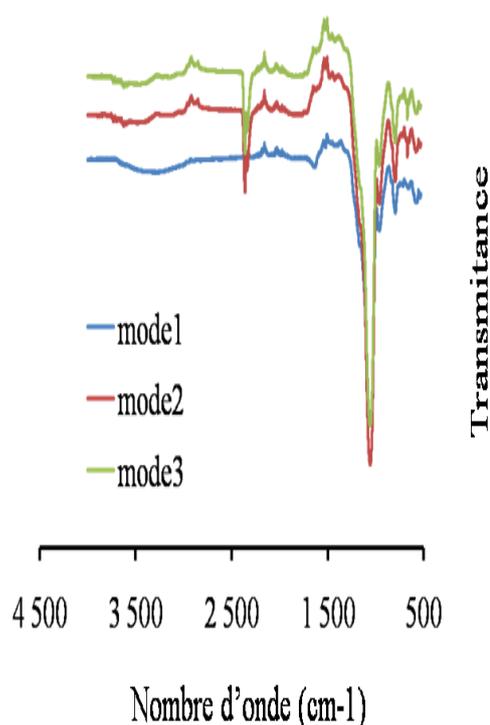
Trois bandes d'absorption ont été détectées pour les catalyseurs Ni-KIT-6 avec les rapports Si/Ni = 18 et 30. Les bandes à 208 nm et 240 nm représentent les ions de  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique et la bande à 297 nm est généralement attribuée au transfert de charge des espèces Ni octaédriques dans les réseaux NiO [18]. Le spectre d'absorption d'UV-Vis pour le catalyseur Ni-KIT-6 avec le rapport Si/Ni = 12 présente trois bandes d'absorption à 205 nm, 225 nm et 298 nm. Ces dernières correspondent au transfert de charge de  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination tétraédrique et octaédrique respectivement.

### IV.3.2.3. La spectroscopie infrarouge

Les spectres d'IR correspondant aux catalyseurs NiS-KIT-6, synthétisés selon différents modes opératoires, sont présentés dans les Figures IV.25, IV.26 et IV.27. Les spectres d'IR montrent une bande de forte intensité située à environ  $1090\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes de faible intensité situées à  $810\text{ cm}^{-1}$  et  $965\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1090\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribuée à la bande de vibration à Si-O-Si asymétrique, la bande à  $810\text{ cm}^{-1}$  correspond à Si-O-Si symétrique. La bande de vibration à  $965\text{ cm}^{-1}$  est probablement due à la liaison Si-O-H et Si-O-Ni [19.20].



**Fig.IV.25.** Spectres IR de catalyseurs NiS-KIT-6 (Si/Ni = 18) calcinés à  $500^{\circ}\text{C}$ .



**Fig.IV.26.** Spectres IR de catalyseurs NiS-KIT-6 (Si/Ni = 12) calcinés à  $500^{\circ}\text{C}$ .

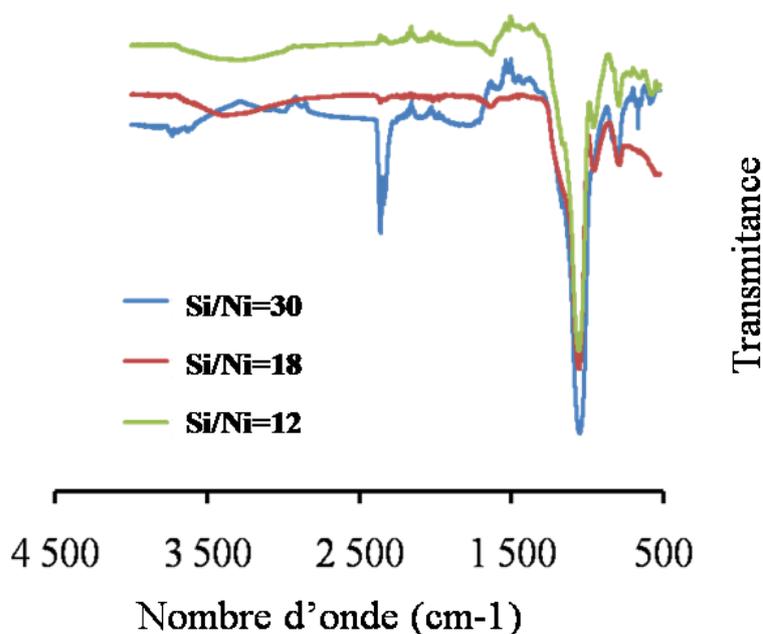


Fig. IV.27. Spectres IR de catalyseurs NiS-KIT-6 calcinés à 500 °C.

#### IV.4. Catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale avec *le chlorure de nickel* comme précurseur. Etude de la réactivité catalytique dans la conversion du MCP

##### IV.4.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction

Les propriétés catalytiques de nos catalyseurs ont été déterminées pour la réaction d'ouverture du cycle du MCP à pression atmosphérique. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs ont été réduits 4 heures sous hydrogène à 350°C. Les tests catalytiques ont été réalisés à des températures de réaction entre 200 et 500°C.

Les Tableaux IV.9 et IV.10 regroupent la distribution des produits de réaction formés dans la conversion du MCP sur des catalyseurs Ni-KIT-6. Ont été observés les produits *d'ouverture de cycle*, 2MP, 3MP et n-H, *les produits de craquage* (comme produits secondaires de réaction) tels que les C1-C5 et parmi *les produits d'agrandissement de cycle* a été observé le benzène. Nous mentionnons que les *produits insaturés*, les oléfines, sont apparus en faible quantité.

Le catalyseur 20NiC-KIT-6 synthétisé selon *le mode opératoire 3*, présente une large gamme d'hydrocarbures, de C1 à C5 comme produits de craquage, les 2MP, 3MP et nH comme produits d'ouverture du cycle, et le benzène est formé comme produit de la réaction d'agrandissement de cycle. Les résultats de la distribution des produits de réaction sur le catalyseur 20NiC-KIT-6, synthétisés selon *le mode 2*, montrent que le n-hexane est le seul produit en C6 obtenu parmi les produits d'ouverture du cycle du MCP et que le C1 est le produit dominant parmi les produits secondaires de craquage. Par contre à  $T = 250^{\circ}\text{C}$ , les trois isomères 2MP, 3MP et nH sont formés. Les catalyseurs 10NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3, présentent une large gamme d'hydrocarbures, de C1 à C5 comme produits de craquage, le 2MP, 3MP et nH comme produits d'ouverture du cycle, et le benzène comme produit de la réaction d'agrandissement de cycle. Le même comportement a été observé sur les catalyseurs Ni-KIT-6, synthétisés à  $100^{\circ}\text{C}$ , avec des rapports Si/Ni = 30, 10. Le catalyseur 8Ni-KIT-6 synthétisé à température de  $100^{\circ}\text{C}$ , montre que le n-hexane est le seul produit parmi les produits d'ouverture du cycle du MCP, le C1 est le produit dominant parmi les produits secondaires de craquage et le benzène est le seul produit formé à partir de  $300^{\circ}\text{C}$  parmi les produits d'agrandissement de cycle.

**Tableau IV.9.** Distribution des produits de réaction lors de la conversion du MCP pour les catalyseurs de Ni-KIT-6 préparés selon différents modes opératoires et avec les rapports Si/Ni de 20

Catalyseur	T°C	C1	C3	iC4	C4	iC5	C5	2MP	3MP	nH	Bz	CH
<b>20Ni-KIT6</b> Mode 1	200	70,99	0	0	0	0	0	0	0	29	0	0
	250	58,14	0	0	0	0	0	0	0	41,85	0	0
	300	77,07	0	0	0	1,56	0	4,13	1,43	5,05	10,72	0
	350	85,73	0	0	0	0	0	0	0	2,51	0,91	0
	400	93,47	0	0	0	0,21	0	0,58	0,55	0,35	2,91	0
	500	97,20	0	0	0	0	0	0	0	0,028	2,60	0
<b>20Ni-KIT6</b> Mode 2	200	54	0	0	0	0	0	0	0	45,3	0	0
	250	51,5	0	0	0	0	0	12,5	6,5	29,5	0	0
	300	69	0	0	0	0	0	0	0	30,8	0	0
	350	87,5	0	0	0	0	0	0	0	12,5	0	0
	400	89	0	0	0	0	0	0	0	2	8,17	0
	500	95	0	0	0	0	0	0	0	0,1	4,7	0
<b>20Ni-KIT6</b> Mode 3	200	56,21	0	0	0	0	0	2,64	1,41	39,72	0	0
	250	37	0	0	0	6,26	2,89	25,95	12,14	15,73	0	0
	300	52,01	2,39	2,09	3,59	6,49	3,86	15,00	5,09	4,01	5,43	0
	350	73,45	4,15	1,67	4,21	2,53	2,57	5,08	1,00	0,91	4,03	0,08
	400	89,85	3,49	0,51	2,27	0,44	0,80	0,88	0,1	0,16	1,46	0
	500	99,90	0	0	0	0	0	0	0	0	0,09	0
<b>10Ni-KIT6</b> Mode 1	200	53	0	0	0	0	0	0	0	46,8	0	0
	250	51	0	0	0	0	0	0	0	48,9	0	0
	300	68,5	0	0	0	0	0,89	3,6	0,7	8	17	0
	350	79,5	2,1	0,5	2,54	0,9	1,6	2,5	0,5	1,2	8,5	0
	400	92	0,4	0	1,58	0,1	0,1	0,5	0,09	0,2	4,5	0,1
	500	93,8	0	0	0,54	0	0	0,02	0	0,06	5,6	0
<b>10Ni-KIT6</b> Mode 2	200	75	0	0	0	0	0	0	0	24,9	0	0
	250	80	0	0	0	0	0	0	0	19,8	0	0
	300	68	0	0	0	0	0	0	3,2	18,5	0	0
	350	85,9	1,4	0	1,9	0	0,7	0,7	0,2	0,8	8,2	0
	400	88,3	1,5	0	1,8	0	0,5	0,5	0,1	1,4	5,7	0
	500	92,5	0	0	0,3	0	0,01	0	0	0,05	6,8	0
<b>10Ni-KIT6</b> Mode 3	200	67	0	0	0	0	0	3,3	2,5	26,8	0	0
	250	40	0	0	0	8,9	3,9	24,5	15,3	7,3	0	0
	300	50	3,42	2,56	4	7,4	4	15,8	7,2	3,1	2,6	0
	350	75	4,70	1,60	3,9	2,3	2,5	3,9	1,1	0,8	3,9	0
	400	87,5	2,5	0,30	1,3	0,2	0,5	0,3	0,3	0,1	7	0
	500	99,5	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,4	0

Catalyseur	T°C	C1	C3	iC4	C4	iC5	C5	2MP	3MP	nH	Bz	CH
<b>30NiC-KIT6</b> à 100°C	200	72	0	0	0	0	0	0	0	27,9	0	0
	250	78	0	0	0	0	0	0	0	21,7	0	0
	300	70	0	0	0	0	0	6,5	2	5	16,5	0
	350	79	1,8	0,4	1,7	0,7	1,0	2	0,5	1,1	11,3	0
	400	89,5	0,3	0	1,6	0,2	0,8	0,8	0,1	0,3	6,2	0
	500	93,5	0	0	0,5	0	0,06	0,02	0	0,05	5,6	0
<b>30NiC-KIT6</b> à 130°C	200	58	0	0	0	0	0	0	0	41,9	0	0
	250	51	0	0	0	0	0	0	0	48,5	0	0
	300	45,5	0	0	0	0	0	6	0	16,7	31,7	0
	350	72,7	3	0	4	1,6	3,0	5	0,9	4,5	5,3	0
	400	83,1	3,2	0	3,6	0,4	1,5	1,7	0,1	0,2	6	0
	500	98,5	0	0	0,6	0	0,05	0,03	0,01	0,06	0,7	0
<b>8NiC-KIT6</b> à 100°C	200	63	0	0	0	0	0	0	0	36,6	0	0
	250	54	0	0	0	0	0	0	0	45,2	0	0
	300	56	0	0	0	0	0	0	0	11,8	31,9	0
	350	79,7	0	0	0	0	0	0	0	4	16,8	0
	400	94,7	0	0	0	0	0	0	0	1	3,8	0
	500	98,5	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,3	0
<b>8NiC/KIT6</b> à 130°C	200	53,6	0	0	0	0	0	11,1	5,0	30	0	0
	250	38,9	0	0	2,3	4,5	4,2	26,3	11,5	9	0	0
	300	55,8	3,6	2,3	4,9	7,5	4,5	12	3,2	2,12	5,6	0
	350	66,5	4,9	2	5,1	3,5	3,8	6,2	1,4	1	4,9	0
	400	93,3	2,6	0,2	1,3	0,18	0,3	0,3	0,03	0,06	1,39	0
	500	99,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0

**Tableau IV.10.** Distribution des produits de réaction lors de la conversion du MCP en fonction de la température sur des catalyseurs Ni-KIT-6 synthétisés selon différents modes et ayant subi une température de vieillissement T =100 et 130°C et avec des rapports de Si/Ni = 30 et 8.

Les tableaux IV.11, IV.12 et IV.13 présentent la conversion du MCP ( $\alpha$  %), les sélectivités dans les réactions secondaires de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et la réaction principale d'ouverture du cycle ( $S_O$  %), ainsi que les vitesses spécifiques ( $r$ ), exprimées en « nmole/g.s » en fonction de la température de la réaction.

Ces résultats montrent clairement que l'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la température de la réaction pour tous les catalyseurs étudiés. L'activité catalytique est faible dans la réaction de conversion du MCP pour tous les catalyseurs dès que la température est inférieure à 300°C et ce quel que soit le mode de préparation. Dès que la température de réaction est de 300°C, la conversion augmente et l'activité catalytique est de l'ordre de 0.7% et 2%,

respectivement pour les catalyseurs 20NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1 et 3. A 400°C le catalyseur 20Ni-KIT-6 mode 2 présente une faible activité catalytique d'environ 1%. A 500°C, l'activité catalytique est de 99 %, 70% et 18% pour les catalyseurs 20NiC/KIT-6 synthétisés selon les modes 3, 1 et 2 de respectivement.

La réactivité des catalyseurs décroît dans l'ordre suivant :

20NiC-KIT-6 Mode 3 > 20NiC-KIT6 mode1 > 20NiC-KIT-6 Mode2

Ces résultats montrent que la méthode de préparation mode 2 présente une faible activité catalytique en comparaison de celle des catalyseurs synthétisés selon les modes 1 et 3. Cette faible activité est due probablement à une faible densité de sites actifs accessibles aux molécules du MCP à la surface du catalyseur.

A basse température, les catalyseurs 10NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1 et 2 présentent des activités catalytiques similaires. A 350°C, on observe une activité catalytique d'environ 5% pour ces 2 types de catalyseurs (10NiC-KIT-6-modes 1 et 2). A 500°C, ces 2 catalyseurs présentent une activité catalytique de l'ordre à 40%. En revanche, le 10NiC/KIT-6 synthétisé selon le mode 3 présente la plus grande activité dans la réaction de conversion du méthylcyclopentane. Elle est d'environ 10% à basse température (350°C) et est de 95% à haute température (500°C). Ceci s'explique car le catalyseur le plus actif est celui qui a une plus large porosité donc des sites actifs accessibles à la molécule du MCP. Ces résultats montrent que la porosité a un rôle important à haute température.

La réactivité des catalyseurs décroît dans l'ordre suivant :

10NiC-KIT-6 Mode 3 > 10NiC-KIT6 Mode1 ~10NiC-KIT-6 Mode2.

L'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel dans la charpente silicique KIT-6. L'activité passe de 47% à 70% pour les catalyseurs synthétisés selon la même méthode de préparation mais avec différents rapports de Si/Ni = 30 et 20, respectivement. Nous avons constaté que les valeurs de l'activité catalytiques pour le catalyseur 30NiC-KIT-6 synthétisé à la température de 130°C, avec une large porosité, est plus actif que le même catalyseur synthétisé à 100°C (avec une surface spécifique basse). Les activités catalytiques sont de 29% et 100%, pour le catalyseur NiC-KIT-6 avec un rapport de Si/Ni = 10, synthétisé à 100°C et 130°C respectivement.

En conséquence, nous avons observé que l'augmentation de la température de synthèse de 100°C à 130°C conduit à une large porosité qui s'avère être responsable de la grande activité catalytique. Un tel catalyseur contient une grande fraction de sites actifs accessibles aux molécules de MCP et en conséquence favorise l'activité catalytique. Le catalyseur 20NiC-KIT-6 synthétisé selon le

mode opératoire 3 présente une meilleure activité à 300°C (1.96%) par rapport à un catalyseur à base de platine, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) [21].

**Tableau IV.11.** Evaluation de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction de conversion MCP pour les catalyseurs 20NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3.

<b>Précurseur chlorure de Ni</b>					
<b>T°C</b>	<b>α%</b>	<b>Sc%</b>	<b>So%</b>	<b>Se%</b>	<b>r (nmole/g.s)</b>
<b>Rapport Si/Ni =20</b>					
<b>20NiC-KIT-6 Mode 1</b>					
200	0,14	70,99	29,01	0	1
250	0,1	58,15	41,85	0	0,7
300	0,77	78,65	10,63	11	5,66
350	4,37	88,67	5,02	6	32,04
400	13,71	96,13	0,96	3	100,45
500	70,66	97,36	0,03	3	517,61
<b>20NiC-KIT-6 Mode 2</b>					
200	0,08	54,65	45,35	0	0,62
250	0,13	51,50	48,5	0	0,97
300	0,11	69,20	30,80	0	0,78
350	0,21	87,5	12,50	0	1,57
400	0,91	89,74	2,08	8	6,66
500	18,35	95,16	0,12	5	134,44
<b>20NiC-KIT-6 Mode 3</b>					
200	0,11	56,22	43,78	0	0,79
250	0,40	46,17	53,83	0	2,93
300	1,96	70,46	24,11	5	14,35
350	10,25	88,60	7	4	54,76
400	36,76	97,38	1,15	1	269,2
500	99,22	99,91	0	0	726,8

Précurseur chlorure de Ni						
T°C	$\alpha\%$	Sc%	So%	Se%	r(nmole/g.s)	
<b>Rapport Si/Ni =10</b>						
<b>10NiC-KIT-6 mode 1</b>						
200	0,1	53,14	46,86	0	0,77	
250	0,18	51,1	48,9	0	1,3	
300	0,68	70,2	12,5	17	4,9	
350	5,20	87,3	4,2	8	38,1	
400	14,84	94,6	0,9	4	108,7	
500	40,7	94,3	0,08	6	298,4	
<b>10NiC-KIT-6 mode 2</b>						
200	0,14	75,2	24,7	0	0,03	
250	0,15	80,1	19,8	0	1,12	
300	0,2	68,0	31,9	0	1,5	
350	4,3	89,92	1,8	8	31,5	
400	7,3	92,28	2,01	6	53,6	
500	40,06	93,1	0,05	7	293,9	
<b>10NiC-KIT-6 mode 3</b>						
200	0,15	67,3	32,69	0	1,12	
250	0,7	52,8	47,13	0	5,11	
300	3,76	71,69	25,64	3	27,57	
350	10,01	90,17	5,91	4	73,33	
400	37,21	92,39	0,5	7	272,61	
500	95,04	99,58	0,01	0	696,19	
<b>30NiC-KIT-6 à T=100°C</b>						
200	0,13	72,09	27,9	0	0,97	
250	0,16	78,28	21,7	0	1,15	
300	0,87	69,9	13,6	16	6,34	
350	5,05	84,7	3,7	11	37	
400	13,40	92,5	1,28	6	101,8	
500	47,1	94,29	0,07	6	345,04	

**Tableau IV.12.** Evaluation de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction de conversion MCP pour les catalyseurs NiC-KIT-6 synthétisé selon les modes 1, 2 et 3 avec les rapports de Si/Ni = 10 et 30.

T°C	$\alpha\%$	Précurseur chlorure de Ni			r (nmole/g.s)
		Sc%	So%	Se%	
<b>30NiC-KIT-6</b>					
<b>T=130°C</b>					
200	0,1	58,03	41,77	0	0,72
250	0,13	51,28	48,7	0	0,75
300	0,31	54,43	22,8	32	2,24
350	1,80	84,18	10,56	5	
400	16,24	91,88	2,08	6	118,9
500	48,17	98,95	0,11	1	352,88
<b>8NiC-KIT-6</b>					
<b>T=100°C</b>					
200	0,1	60,7	39,2	0	0,73
250	0,13	58,6	41,4	0	0,93
300	0,26	82,34	17,6	0	1,93
350	0,97	91,59	4,62	4	7,11
400	2,17	93,31	2,25	4	15,93
500	29,95	98,69	0,31	1	72,88
<b>8NiC-KIT-6</b>					
<b>T=130°C</b>					
200	0,13	53,66	46,34	0	0,94
250	0,78	52,97	47,03	0	5,31
300	4,71	76,92	17,44	6	34,50
350	18,32	86,25	8,65	5	134,1
400	54,70	98,22	0,39	1	400
500	99,98	99,74	0	0	732,44

**Tableau IV.13.** Evaluation de l'activité catalytique de la conversion du MCP, en fonction de la température de la réaction, sur les catalyseurs NiC-KIT-6 synthétisés avec des températures de traitement de 100°C et 130°C et des rapports de Si/Ni de 30 et 8.

#### IV.4.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction

Les tableaux IV.11, IV.12 et IV.13 regroupent les valeurs des sélectivités pour les réactions de conversion du méthylcyclopentane, en l'occurrence : la sélectivité pour la réaction de craquage (Sc), l'ouverture (So) et d'élargissement (Se) de cycle.

L'augmentation de la température de la réaction favorise la sélectivité vers la réaction secondaire de craquage; de 56% à 200°C jusqu'à 100% à 500°C pour le catalyseur 20NiC-KIT-6 synthétisé selon le mode 3. Les catalyseurs 20NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1 et 3, présentent des sélectivités vers la réaction de craquage d'environ 70% et 54% à basse température, 97% et 95% à haute température avec la formation de C1 comme produit dominant. Les résultats montrent clairement que la réaction de craquage est dominante sur les catalyseurs de

20Ni-KIT-6 quelle que soit la température de la réaction. L'ordre des sélectivités de réaction de craquage à basse température et à haute température pour les catalyseurs 20NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3 est le suivant :

A 250°C : 20NiC-KIT-6 mode1 (58%) > 20NiC-KIT-6 mode2 (51%) > 20NiC-KIT-6 mode3 (46%).

A 500°C : 20NiC-KIT-6 mode3 (99%) > 20NiC-KIT-6 mode1 (97%) > 20NiC-KIT-6 mode2 (95%).

L'analyse de la distribution des produits de craquage (C1-C5), montre que le méthane (C1) est le produit le plus important de la réaction à basse et à haute. Ce résultat suggère la présence de sites actifs de Ni<sup>2+</sup> responsables de la rupture répétitive des liaisons C-C. Le nickel favorise la réaction de déméthylation.

Nous avons observé que l'augmentation de la température de réaction entraîne une diminution plus ou moins importante de la sélectivité de la réaction d'ouverture de cycle du MCP. A basse température, 250°C, les catalyseurs 20NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3, présentent une sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle de 41%, 48% et 53%, respectivement, avec la formation majoritaire du n-H et en faible quantité les produits de 2MP et de 3MP. Dès que la température augmente, la sélectivité en ouverture de cycle du MCP diminue jusqu'à 0%. Ceci se comprend car le processus irréversible de craquage devient prédominant. Le catalyseur 20NiC-KIT-6 préparé selon le mode 3, est le plus sélectif en ouverture de cycle du MCP et le plus actif pour une conversion de 10% à 350°C. A basse température, les catalyseurs 20NiC-KIT-6 préparés selon le mode 1, 2 et 3, n'ont pas une sélectivité vers la réaction d'agrandissement du cycle. Ce qui sous-entend que ces catalyseurs ne présentent pas une forte acidité. Dès que la température augmente, le produit d'élargissement comme le benzène apparaît, ceci signifie que le MCP subit une réaction de déshydrogénation. C'est un phénomène principalement dû à la thermodynamique. A basse température, 250°C, le catalyseur 10NiC-KIT-6 synthétisé selon le mode 2 est plus sélectif en réaction de craquage, d'environ 80%, par rapport aux catalyseurs 10NiC-KIT-6 préparés selon les modes 1 et 3. En revanche, dès que la température augmente, tous les catalyseurs de 10NiC-KIT-6 favorisent la réaction de craquage avec la formation de C1 comme produit dominant parmi les produits de craquage.

L'ordre de sélectivité sur les catalyseurs 20NiC/KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3 est le suivant :

A 250°C : 10NiC-KIT-6 mode2 (80%) > 10NiC-KIT-6 mode1 (51%) ~ 10NiC-KIT-6 mode3 (52).

A 500°C : 20NiC-KIT-6 mode3 (99%) > 20NiC-KIT-6 mode1 (94%) ~ 20NiC-KIT-6 mode2 (93%).

La réaction de craquage est dominante pour les catalyseurs 10CNi-KIT-6 synthétisés par voie directe, quelle que soit la température de la réaction. L'augmentation de la température de réaction conduit à une diminution de la sélectivité de la réaction d'ouverture de cycle du MCP. A basse température, 250°C, les catalyseurs 10NiC-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3, présentent une sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle de 48%, 19% et 47% respectivement avec la formation du n-H comme produit majoritaire parmi les produits d'ouverture du cycle. Il se forme une très faible quantité de 2MP et 3MP. Dès que la température augmente, la sélectivité en ouverture de cycle du MCP diminue à 0%. Le catalyseur 10NiC-KIT-6 préparé selon le mode 3, est le plus sélectif en ouverture de cycle du MCP et le plus actif pour une conversion de 10% à 350°C. A basse température, nous n'avons pas observé une sélectivité vers la réaction d'agrandissement du cycle pour les catalyseurs 10NiC-KIT-6 préparés selon les modes 1, 2 et 3. Ceci montre l'absence des sites actifs ayant une forte acidité. Dès que la température augmente, le benzène, produit d'élargissement du cycle apparaît (réaction de déshydrogénation). A basse température, nous avons constaté que l'augmentation de la teneur en Ni conduit à l'augmentation de la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle de 21%, 41% et 48%, pour les catalyseurs NiC-KIT-6 avec des rapports de Si/Ni = 30, 20 et 10 respectivement. A haute température, la sélectivité en ouverture de cycle est diminuée. L'augmentation de la température de synthèse à 130°C favorise l'augmentation de la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle. Le catalyseur 30NiC-KIT-6 synthétisé à 130°C, présente une sélectivité en ouverture de cycle d'environ 48% par rapport au catalyseur 30NiC-KIT-6 qui ne présente qu'une sélectivité de l'ordre 21%. Des sélectivités catalytiques en ouverture du cycle ont été obtenues de l'ordre 47% et 41% pour les catalyseurs 8NiC-KIT-6 synthétisés à 130°C et 100°C respectivement.

L'étude bibliographique montre que Gault et al. [22] ont étudié l'hydrogénolyse du MCP sur des catalyseurs à base d'iridium, obtenant d'une manière sélective la formation de 2-MP et 3-MP. Des résultats presque similaires ont été aussi obtenus par McVicker et al. [23] employant un catalyseur à base d'Ir supporté sur un support  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le catalyseur 15wt% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  présente une sélectivité en ouverture de cycle d'environ 80% avec une conversion de MCP de l'ordre à 17,8% à 310°C. Une sélectivité en ouverture de cycle de l'ordre de 97% a été obtenue sur le catalyseur 0.3wt% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec 10% de conversion du MCP. L'ouverture de cycle du MCP peut suivre deux voies: un mécanisme non sélectif et un mécanisme sélectif. Le mécanisme non sélectif conduit à la formation des trois isomères : 2-MP, 3-MP et n-H. Des études [24-25.26], ont été effectuées avec des métaux non nobles comme le Fe/TUD-1, Fe/KIT-6, Mo/KIT-6, Fe-Mo /KIT-6, Mn/MCM-48 et WMn/MCM-48, pour la réaction d'ouverture de cycle du MCP. Fe-TUD-1 synthétisé par voie directe, présente 82% de sélectivité en ouverture de cycle avec la formation

exclusivement de nH, avec 0.4% de conversion de MCP à 200°C. Pour les catalyseurs Fe/KIT-6, Mo/KIT-6 et Fe-Mo /KIT-6, la meilleure sélectivité en ouverture de cycle du MCP a été obtenue par les catalyseurs Fe-Mo/KIT-6 et le catalyseur Fe/KIT-6. Elle est de l'ordre de 38% et 37% à 150°C respectivement pour une conversion de 0.3% et 0.26%. Miki et al.[27] ont étudié les catalyseurs de Ni supportés sur le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils ont obtenu une sélectivité en ouverture de cycle d'environ 69% avec une conversion du MCP de l'ordre de 32% pour le catalyseur 30wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La distribution des produits de réaction suggère que la liaison CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> dans un cycle hydrocarboné peut être rompue plus facilement que celle de la liaison CH-CH<sub>2</sub> dans le même cycle. Upare et al.,[28] ont étudié la sélectivité en ouverture de cycle du MCP sur des catalyseurs à base de Ni supporté sur SiO<sub>2</sub>, préparés par la technique de co-précipitation. Ce catalyseur présente une conversion de l'ordre 81% avec un maximum de la sélectivité en ouverture de cycle d'environ 81% à 250°C.

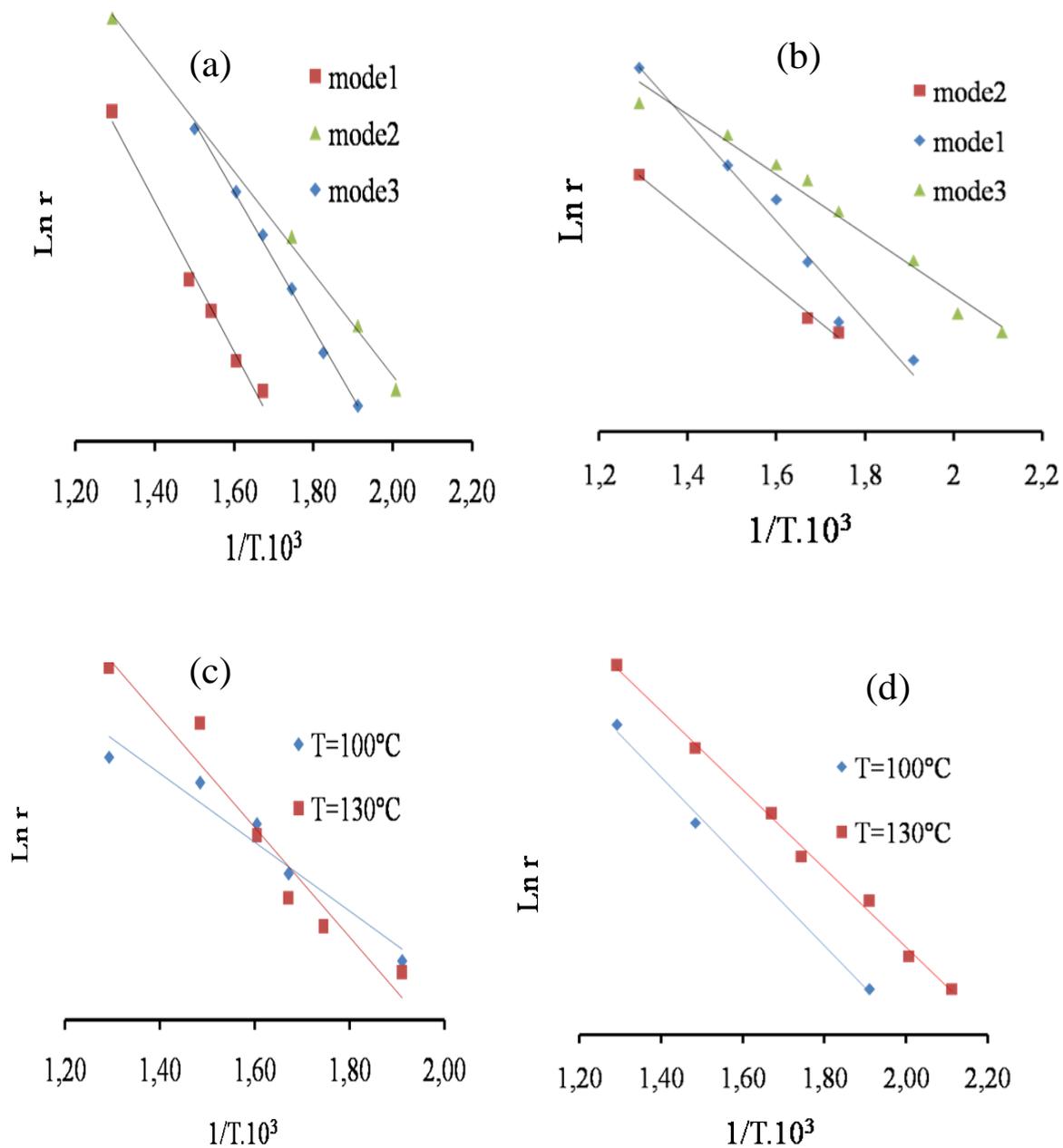
Nous avons dans le cyclopentane monosubstitué deux types de liaisons à rompre : -i) CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> dite Carbone<sub>secondaire</sub>-Carbone<sub>secondaire</sub> (C<sub>II</sub>-C<sub>II</sub>) et -ii) CH<sub>2</sub>-CH Carbone<sub>secondaire</sub>-Carbone<sub>tertiaire</sub> (C<sub>II</sub>-C<sub>III</sub>). Au vue des produits formés, quand le 2MP et 3MP sont prédominants, la rupture C<sub>II</sub>-C<sub>II</sub> est favorisée et nous avons ce que l'on appelle une hydrogénolyse sélective ; seule les liaisons entre les carbones secondaires sont touchées. Pour ce processus réactionnel nous avons proposé que des espèces di-carbènes soient responsables de ce mode de « craquage ». Ce mécanisme est appelé mécanisme sélectif d'hydrogénolyse [22, 24-26]. Par contre pour expliquer la formation prédominante de n-H des espèces métallacyclobutaniques permettent de rendre compte de ce processus réactionnel ; ce mécanisme est appelé mécanisme non-sélectif.

L'activité catalytique du catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> est élevée en raison de la dispersion de nanoparticules métalliques de Ni sur la silice. La formation de n-H est expliquée dans notre cas par la présence de métallacyclobutane intermédiaire, suivi par la rupture encyclique de la liaison C-C du cycle du MCP.

#### IV.4.3. Détermination des énergies apparentes d'activation.

Comme pour tous les catalyseurs étudiés nous avons fait varier les températures de réaction, nous pouvons donc déterminer des énergies apparentes d'activation.

Le tracé du graphe  $\text{Ln}k^1 = \text{Ln} A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$  correspond à la droite  $\text{Ln}k^1 = f(1/T)$ , dont la pente (-E<sub>a</sub>/R) donne accès à l'énergie apparente d'activation, ce qui constitue un élément essentiel dans la comparaison des réactivités de nos systèmes catalytiques à base de Ni (Figure IV.28).



**Fig.IV.28.** Tracés du graphe  $\text{Ln } k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  a) rapport Si/Ni = 20, b) rapport Si/Ni =10, c) rapport Si/Ni = 30, d) rapport Si/Ni = 8 avec différents modes opératoires.

Le tableau IV.14 présente les valeurs d'énergie apparente d'activation, la température du début de réaction et le facteur pré-exponentiel  $A$  pour les catalyseurs Ni-KIT-6.

**Tableau IV.14.** Valeurs des énergies apparentes d'activation, de la température de début de réaction et le facteur de fréquence exprimé en ( $\text{s}^{-1}$ ).

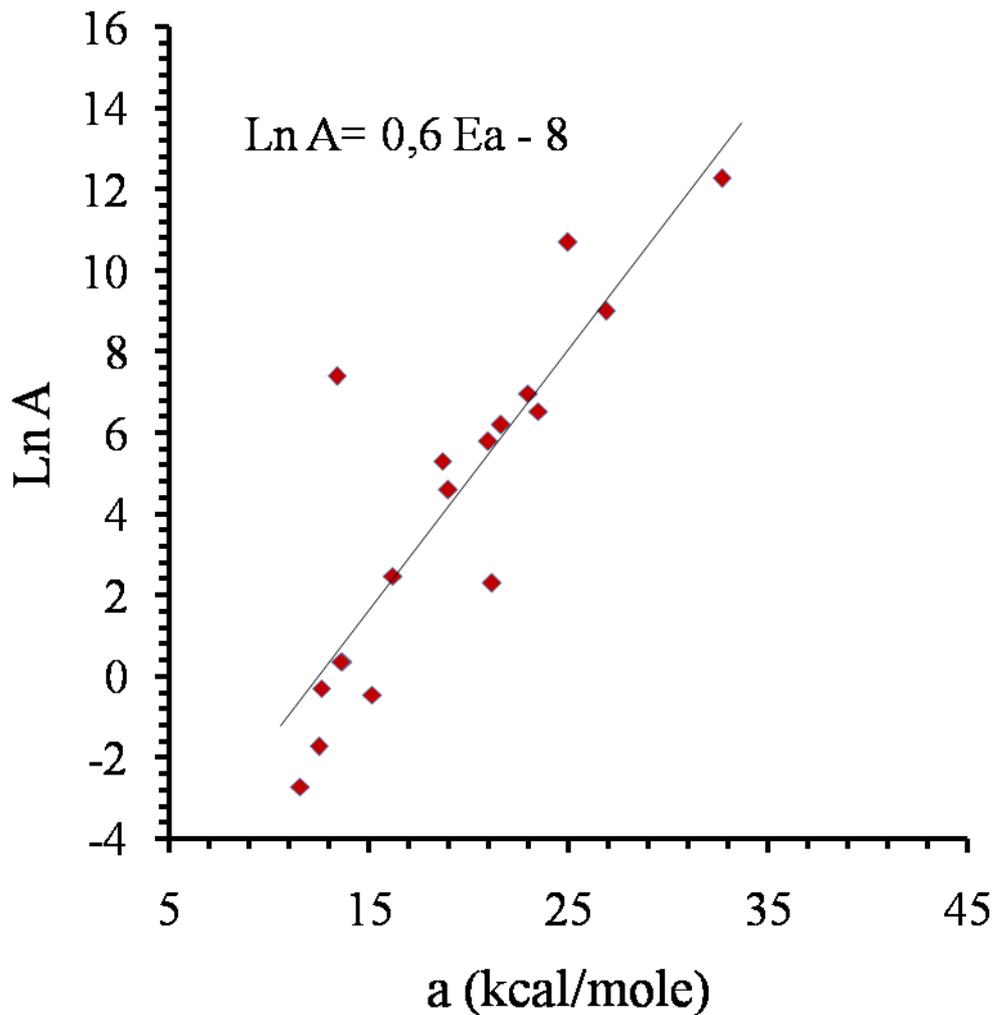
Précurseur chlorure de Ni				
Catalyseurs	Ea (Kcal/mole)	T°C Début de réaction	LnA	A (s <sup>-1</sup> )
		<b>Si/Ni=20</b>		
NiC-KIT-6 mode1	25	250	10,5	410 <sup>4</sup>
NiC-KIT-6 mode2	27	325	9	810 <sup>3</sup>
NiC-KIT-6 mode3	18,5	225	5,5	210 <sup>2</sup>
		<b>Si/Ni=10</b>		
NiC-KIT-6 mode1	21	250	6	3,510 <sup>2</sup>
NiC-KIT-6 mode2	15	300	-0,45	0,7
NiC-KIT-6 mode3	12,5	200	-0,3	0,75
		<b>Si/Ni=30</b>		
NiC-KIT-6 T=100°C	13,5	250	7,5	1,710 <sup>3</sup>
NiC-KIT-6 T=130°C	21	250	2,5	10,5
		<b>Si/Ni=10</b>		
NiC-KIT6 T=100°C	23,5	250	6,5	710 <sup>2</sup>
NiC-KIT-6 T=130°C	16	250	2,5	19,5

#### IV.4.4. L'effet de compensation

Il a été déterminé pour les deux séries de catalyseurs utilisant soit le précurseur chloré soit le précurseur sulfate (*dont les résultats seront discutés dans les pages suivantes*).

L'effet de compensation est observé, en catalyse homogène et hétérogène, lorsque les valeurs expérimentales du facteur pré-exponentiel A et de l'énergie apparente d'activation Ea obéissent à une relation linéaire simple, de type :  $\ln A = a E_a + b$ . Cet effet est généralement observé, soit dans le cas d'une même réaction sur des catalyseurs différents, soit dans le cas d'un même catalyseur, pour des réactions différentes.

Nous avons tracé le graphe  $\ln A = f(E_a)$  (Figure IV.29) à partir des valeurs de Ea et A sur les catalyseurs Ni-KIT-6 selon différentes conditions opératoires. En catalyse hétérogène, cette relation linéaire entre l'énergie apparente d'activation et le facteur pré-exponentiel est appelée l'effet de compensation.



**Fig.IV.29.** Variation de  $\ln A$  en fonction d' $E_a$  sur les catalyseurs Ni-KIT-6.

Le fait que nous obtenions une droite montre que plus  $E_a$  augmente, plus le facteur pré-exponentiel augmente ; ceci souligne que nos étapes élémentaires sont voisines quel que soit le mode de préparation utilisé et le précurseur utilisé. La valeur de l'énergie apparente d'activation représente la valeur de l'énergie, au niveau de l'étape lente de la réaction, qu'il va falloir franchir pour que la réaction ait lieu.

## IV.5. Catalyseurs Ni-KIT-6 préparés par la synthèse hydrothermale avec le sulfate de nickel comme précurseur. Etude de la réactivité catalytique dans la conversion du MCP

### IV.5.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction

La distribution des produits formés dans la réaction de conversion du méthylcyclopentane pour les catalyseurs NiS-KIT-6 synthétisés selon différents modes opératoires avec différents teneurs en Ni, en fonction de la température de la réaction, et en utilisant le sulfate de nickel précurseur de Ni, est répertoriée dans le Tableau IV.15.

Nous mentionnons que les produits insaturés (les oléfines), sont apparus dans nos expériences mais en très faible quantité. Par ailleurs nous avons gardé les mêmes notations des sélectivités que précédemment.

Les résultats de la distribution des produits sur les catalyseurs :

- 18NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3
- 12NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 2 et 3
- 10NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 2 et 3
- et le catalyseur 30NiS-KIT-6 synthétisé selon le mode 1,

montrent que le n-H est le seul produit formé parmi les produits d'ouverture du cycle du MCP, que le C1 est le produit dominant parmi les produits secondaires de craquage et que le benzène est le seul produit obtenu parmi les produits d'agrandissement du cycle.

L'étude de l'activité catalytique a été exprimée par la conversion totale du MCP en fonction de la température de la réaction pour les catalyseurs NiS-KIT-6. Les Tableaux IV.16 et IV.17 présentent les résultats obtenus, exprimés par la conversion du MCP ( $\alpha$  %), les sélectivités dans les réactions secondaires de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et dans la réaction d'ouverture du cycle ( $S_O$  %), ainsi que les vitesses spécifiques ( $r$ ), exprimées en « nmole/g.s » en fonction de la température de la réaction.

**Tableau IV.15.** Distribution des produits de réaction de la conversion du MCP pour les catalyseurs de NiS-KIT-6 préparés selon différents modes opératoires et ayant différents rapports de Si/Ni (30, 18, 12,10).

Catalyseur	T°C	C1	C3	iC4	C4	iC5	C5	2MP	3MP	nH	Bz	CH
<b>18NiS/KIT6 mode1</b>	200	67,81	0	0	0	0	0	0	0	32,19	0	0
	250	65,63	0	0,00	21,36	0	0	0	0	13,01	0	0
	300	91,50	0,39	0,33	0,64	1,09	0,78	2,53	0,90	0,66	1,17	0
	350	71,40	4,18	1,47	4,63	2,52	3,22	5,09	1,08	1,01	5,41	0
	400	85,56	3,71	0,00	3,75	0,53	1,33	1,20	0,17	0,29	3,48	0
	500	95,08	0,00	0,00	0,19	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	4,68	0
<b>18NiS/KIT6 mode2</b>	200	82,53	0	0	0	0	0	0	0	17,47	0	0
	250	66,51	0	0	0	0	0	0	0	33,49	0	0
	300	91,68	0	0	0	0	0	0	2,20	6,12	0	0
	350	93,70	0	0	0	1,24	0	0	0,84	1,37	2,85	0
	400	96,31	0	0	0	0,71	0	0,24	0,20	0,59	1,95	0
	500	94,80	0	0	0	0,39	0	0,00	0,00	0,10	4,71	0
<b>18NiS/KIT6 mode3</b>	200	82,36	0	0	0	0	0	0	0	17,64	0	0
	250	71,08	0	0	0	0	0	0	0	28,92	0	0
	300	89,60	0	0	0	0	0	0	0	5,41	4,98	0
	350	95,73	0	0	0	0	0	0	0	1,46	2,81	0
	400	97,42	0	0	0	0,53	0	0	0	0,53	1,52	0
	500	95,72	0	0	0	0,49	0	0,08	0	0,12	3,58	0
<b>12NiS/KIT6 Mode2</b>	200	76,58	0	0	0	0	0	0	0	23,42	0	0
	250	74,68	0	0	0	0	0	0	0	25,32	0	0
	300	77,34	0	0	0	0	0	0	3,79	6,87	11,99	0
	350	82,89	0	1,88	0	1,95	0,72	1,07	1,90	1,75	7,83	0
	400	94,51	0	0	0	1,10	0,00	0,47	0,41	0,43	3,08	0
	500	94,63	0	0	0	0,26	0,00	0,00	0,00	0,04	5,07	0
<b>12NiS/KIT6 Mode3</b>	200	73,36	0	0	0	0	0	0	0	26,64	0	0
	250	45,86	0	0	0	5,38	0	23,06	11,71	14,00	0	0
	300	49,97	2,24	2,02	3,10	6,81	3,90	16,92	6,44	3,86	4,74	0
	350	67,79	4,00	1,92	3,82	3,47	2,88	7,03	1,72	1,38	5,81	0
	400	84,85	3,93	0,73	3,03	0,89	1,47	1,60	0,27	0,32	2,92	0
	500	99,58	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0
<b>10NiS/KIT6 Mode2</b>	200	63,34	0	0	0	0	0	0	0	36,66	0	0
	250	54,76	0	0	0	0	0	0	0	45,24	0	0
	300	56,28	0	0	0	0	0	0	0	11,84	31,88	0
	350	79,09	0	0	0	0	0	0	0	4,05	16,86	0
	400	94,73	0	0	0,35	0	0	0	0	1,09	3,83	0
	500	98,48	0	0	0,91	0	0,08	0,04	0	0,15	0,35	0
<b>10NiS/KIT6 Mode3</b>	200	67,15	0	0	0	0	0	0	0	32,85	0,00	0
	250	66,38	0	0	0	0	0	0	0	33,62	0,00	0
	300	66,05	0	0	0	0	0	0	0	33,95	0,00	0
	350	53,60	0	0	0	0	0	0	0	17,63	28,78	0
	400	91,69	0	0	1,05	0	0	0	0	2,96	4,30	0
	500	99,58	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0
<b>30NiS/KIT6 Mode 1</b>	200	69,46	0	0	0	0	0	0	0	30,54	0	0
	250	71,34	0	0	0	0	0	0	0	28,66	0	0
	300	41,85	0	0	0	0	0	0	0	11,17	46,97	0
	350	54,09	0	0	0	0	0	0	0	3,30	42,61	0
	400	77,91	0	0	1,55	0	0,32	0,50	0	0,79	18,93	0

L'augmentation de la température de réaction favorise l'augmentation de l'activité catalytique pour les catalyseurs NiS-KIT-6 avec le rapport Si/Ni de 18. Par contre nous avons observé que la réaction ne se produit pas avant 300°C. L'activité catalytique étant faible, quel que soit le mode opératoire. Dès que la température de réaction augmente, la conversion augmente. L'activité catalytique est remarquable dans la réaction de conversion du MCP, pour les catalyseurs 18NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3. Elle varie entre 0.2% et 5% respectivement. A 400°C, les catalyseurs 18NiS-KIT-6 présentent une conversion de l'ordre de 4% et 5%. À haute température, 500°C, l'activité catalytique est respectivement de 22 %, 20% et 18% pour les catalyseurs 18NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 2, 3 et 1. La réactivité des catalyseurs décroît dans l'ordre suivant: 18NiS/KIT-6 mode 2 > 20NiS/KIT6 mode 3 > 20NiS/KIT-6 mode 1.

L'augmentation de la température de la réaction favorise la sélectivité vers la réaction secondaire de craquage; de 70%, 80% et 82% à 200°C jusqu'à 95% à 500°C pour les catalyseurs 18NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3 respectivement. Il est clair que la réaction de craquage est dominante dans les catalyseurs de 18NiS-KIT-6 synthétisés par voie directe, quelle que soit la température de la réaction. Les catalyseurs 18NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 2 et 3, présentent des sélectivités comparables en ouverture de cycle d'environ 17% à 200°C. La sélectivité catalytique devient de 33% et 28 % respectivement à 250°C. L'augmentation de la température de réaction entraîne une diminution importante de la sélectivité de la réaction d'ouverture de cycle du MCP. Une sélectivité en ouverture de cycle de l'ordre de 30% est obtenue sur le catalyseur 18NiS-KIT-6 synthétisé selon le mode 1. Ce catalyseur est le plus sélectif vers la réaction d'ouverture de cycle et le moins actif dans la conversion du MCP. A basse température, les catalyseurs 18NiS-KIT-6 préparés selon les modes 1, 2 et 3, n'ont pas une sélectivité vers la réaction d'agrandissement du cycle. Ce qui sous-entend que ces catalyseurs ne présentent pas une forte acidité. Dès que la température augmente (300°C), les catalyseurs 18NiS-KIT-6 présentent une sélectivité vers la réaction d'agrandissement de cycle de l'ordre 47%, 3% et 5% pour les catalyseurs synthétisés selon les modes 1, 2 et 3 respectivement. Le produit d'élargissement de cycle est le benzène, ceci signifie que le MCP participe à la réaction de déshydrogénation. C'est un phénomène lié à la thermodynamique de la réaction MCP → benzène.

**Tableau IV.16.** Evaluation de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction lors de la conversion du MCP sur les catalyseurs 18NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 1, 2 et 3

Précurseur Sulfate de Ni					
T°C	$\alpha\%$	Sc%	So%	Se%	r (nmole/g.s)
<b>Si/Ni =18</b>					
<b>18NiS-KIT-6 mode 1</b>					
200	0,10	69,46	30,54	0	0,70
250	0,09	71,34	28,66	0	0,65
300	0,22	41,85	11,17	47	1,60
350	0,98	54,09	3,30	43	7,20
400	3,78	79,78	1,28	19	27,66
500	18,37	95,54	0,11	4	134,59
<b>18NiS-KIT-6 mode 2</b>					
200	0,16	82,53	17,47	0	1,19
250	0,10	66,51	33,49	0	0,76
300	0,51	91,68	8,32	0	3,75
350	3,26	94,94	2,20	3	23,91
400	5,16	97,26	0,79	2	37,82
500	22,69	95,19	0,10	5	166,18
<b>18NiS/KIT-6 mode 3</b>					
200	0,17	82,36	17,64	0	1,25
250	0,10	71,08	28,92	0	0,70
300	0,50	89,60	5,41	5	3,69
350	2,39	95,73	1,46	3	17,48
400	5,71	97,95	0,53	2	41,82
500	20,57	96,29	0,12	4	150,72

T°C	$\alpha\%$	Précurseur Sulfate de Ni		Se%	r(nmole/g.s)
		Sc%	So%		
<b>12NiS-KIT-6 mode 2</b>					
200	0,13	76,58	23,42	0	0,98
250	0,13	74,68	25,32	0	0,95
300	0,49	77,34	10,67	12	3,58
350	2,28	88,52	3,65	8	16,69
400	8,12	96,08	0,84	3	59,46
500	46,41	94,89	0,04	5	339,95
<b>12NiS-KIT-6 mode 3</b>					
200	0,14	73,36	26,64	0	1,05
250	0,33	51,23	48,77	0	2,38
300	2,31	68,04	27,22	5	16,92
350	10,86	83,88	10,13	6	79,54
400	33,33	94,89	2,19	3	244,13
500	98,35	99,59	0,00	0	720,46
<b>10NiS-KIT-6 mode 2</b>					
200	0,10	63,34	36,66	0	0,76
250	0,13	54,76	45,24	0	0,93
300	0,36	56,28	11,84	32	2,64
350	0,96	79,09	4,05	17	7,00
400	3,91	95,08	1,09	4	28,64
500	29,46	99,46	0,19	0	215,81
<b>10NiS-KIT-6 mode3</b>					
200	0.13	72.09	27.9	0	0.97
250	0.16	78.28	21.7	0	1.15
300	0.87	69.9	13.6	16	6.34
350	5.05	84.7	3.7	11	37
400	13.40	92.5	1.28	6	101.8
500	47	94.29	0.07	6	345.04
<b>30NiS-KIT-6 mode1</b>					
200	0,10	69,46	30,54	0	0,70
250	0,09	71,34	28,66	0	0,65
300	0,22	41,85	11,17	47	1,60
350	0,98	54,09	3,30	43	7,20
400	3,78	79,78	1,28	19	27,66
500	18,37	95,54	0,11	4	134,59

**Tableau IV.17.** Evaluation de l'activité catalytique en fonction de la température de la réaction de conversion du MCP sur les catalyseurs NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 2 et 3, avec des rapports de Si/Ni de 12, 10 et 30.

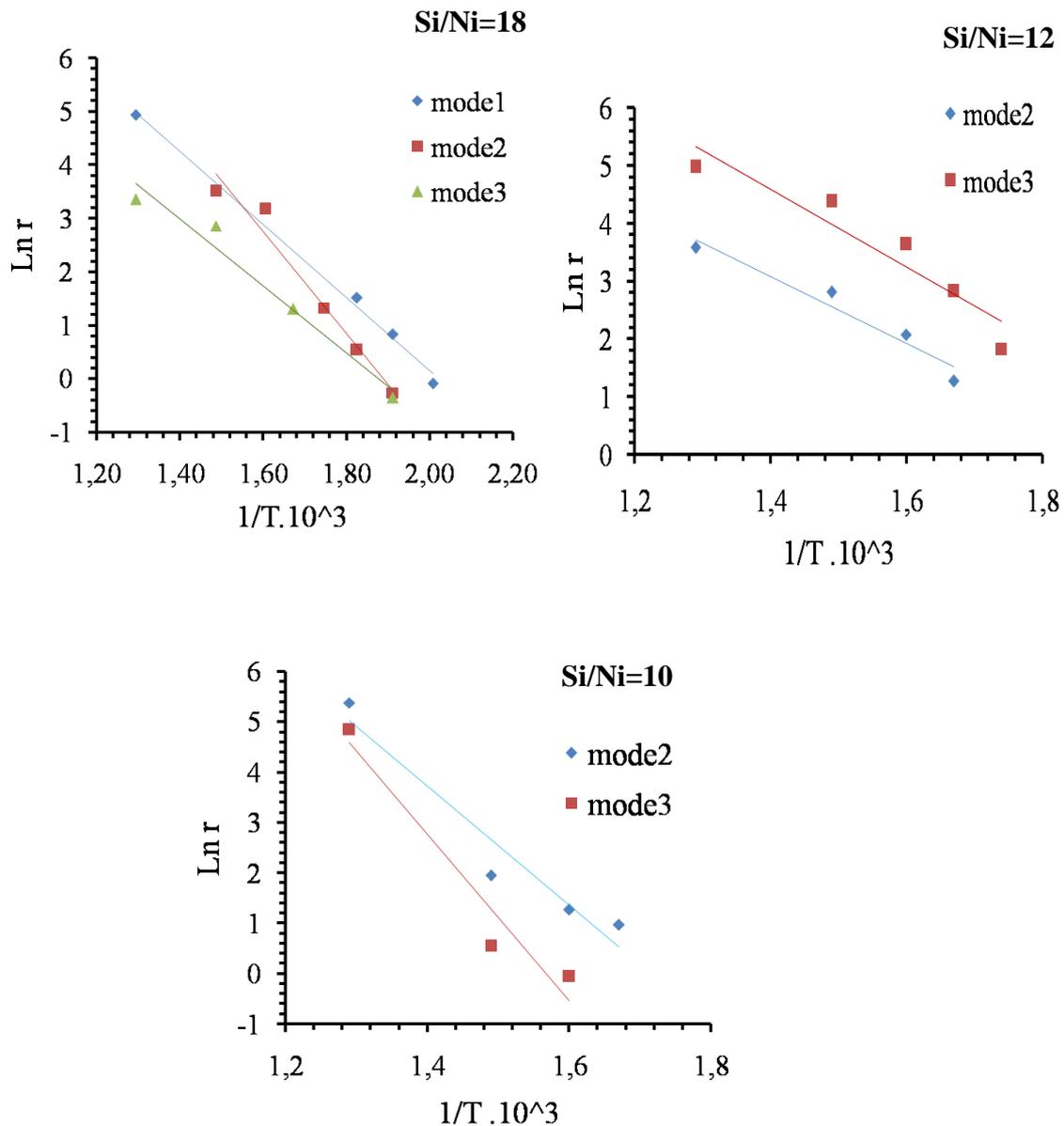
A basse température, les catalyseurs 12NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 2 et 3 présentent des activités catalytiques similaires (Tableau IV.17). A 350°C, on observe une activité catalytique d'environ 2% et 10% pour les mêmes catalyseurs respectivement. Dès que la température

augmente à 400°C, la conversion catalytique devient égale à 8% et 33% pour le catalyseur synthétisé selon les modes 2 et 3 respectivement. A haute température, 500°C, les catalyseurs synthétisés selon le mode 3 présentent une valeur double de l'activité catalytique, de l'ordre de 99% par rapport au catalyseur synthétisé selon le mode 2 (46%). En revanche, le 10NiS/KIT-6 synthétisé selon le mode 3 présente une activité d'environ 5% à basse température (350°C) et de 47% à haute température. L'ordre de réactivité est le suivant : 12NiS-KIT-6 mode 3 > 10NiS-KIT6 mode3 ≥ 12NiS-KIT-6 mode2 > 10NiS/KIT6 mode2.

L'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la teneur en Ni dans la charpente silicique KIT-6. L'activité passe de 3%, à 10% à 350°C pour les catalyseurs synthétisés selon la même méthode de préparation, mode 2, mais avec différents rapports de Si/Ni de 18,12 et 8 respectivement. En augmentant la température l'activité catalytique augmente de 20% à 90%. A basse température, 250°C, le catalyseur NiS-KIT-6 synthétisé selon différents modes opératoires et des rapports Si/Ni = 12 et 10 présente une sélectivité d'environ 70%, pour la réaction de craquage. En revanche, dès que la température augmente, tous les catalyseurs NiS-KIT-6 favorisent la sélectivité vers la réaction de craquage avec la formation de C1 comme produit dominant. La réaction de craquage est dominante sur les catalyseurs 10NiS-KIT-6 quelle que soit la température de la réaction. L'augmentation de la température de réaction conduit à une diminution de la sélectivité de la réaction d'ouverture de cycle du MCP. A basse température, 250°C, les catalyseurs 12NiS-KIT-6 synthétisés selon les modes 2 et 3, présentent une sélectivité pour la réaction d'ouverture de cycle de 25% et 48% respectivement avec la formation majoritairement du n-H parmi les produits d'ouverture du cycle et les produits de 2MP et 3MP sont minoritaires. Dès que la température augmente, la sélectivité en ouverture de cycle du MCP diminue jusqu'à 0%. Le catalyseur de 12NiS-KIT-6 préparé selon le mode 3, est le plus sélectif en ouverture de cycle du MCP et le plus actif avec une conversion de 10% à 350°C. A basse température, nous n'avons pas observé une sélectivité vers la réaction d'agrandissement du cycle pour les catalyseurs 12NiS-KIT-6 préparés selon les modes 2 et 3. Ceci montre l'absence des sites actifs avec une forte acidité. Dès que la température augmente, le produit d'élargissement de cycle apparaît.

## IV.5.2. Détermination des énergies apparentes d'activation.

Comme précédemment nous avons déterminé l'énergie apparente d'activation  $E_a$  selon le graphe  $\text{Ln}k = \text{Ln} A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$ . (Figure 30 pour les catalyseurs utilisant le sulfate de nickel).



**Fig. IV.30.** Tracés des graphes  $\text{Ln}k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . a) rapport Si/Fe=18, b) rapport Si/Fe=12, c) rapport Si/Fe=10 différents modes opératoires.

Le tableau IV.18 présente les valeurs d'énergie apparentes d'activation, la température du début de réaction et le facteur pré-exponentiel A pour les catalyseurs NiS-KIT-6.

**Tableau IV.18.** Valeurs des énergies apparentes d'activation, de la température de début de réaction et du facteur de fréquence ( $s^{-1}$ ).

Catalyseurs	Ea (Kcal/mole)	Précurseur sulfate de Ni		
		T°C Début de réaction	LnA	A ( $s^{-1}$ )
		<b>Si/Ni=18</b>		
NiS-KIT-6 mode1	13,5	225	0,35	1,5
NiS-KIT-6 mode2	19	225	4,5	$9.10^1$
NiS-KIT-6 mode3	12,5	250	-1,5	0,15
		<b>Si/Ni=12</b>		
NiS-KIT-6 mode2	11,5	325	-2,5	0,065
NiS-KIT-6 mode3	13,5	250	0,5	1,5
		<b>Si/Ni=10</b>		
NiS-KIT-6 T=100°C	23	250	7,0	$1.10^3$
NiS-KIT-6 T=130°C	32,5	250	12,5	$2.10^5$
		<b>Si/Ni=30</b>		
NiS-KIT6 T=100°C	21,5	250	6,0	$4.10^2$

Nous avons observé que l'activité catalytique, pour les catalyseurs synthétisés avec le précurseur sulfate de Ni, est moins importante que celle obtenue avec les catalyseurs synthétisés avec le précurseur chlorure de Ni. Cette faible activité est due probablement à une faible densité de sites actifs accessibles aux molécules de MCP sur la surface de catalyseur et peut-être aussi à un empoisonnement par le sulfate. Donc l'utilisation du précurseur à base de chlorure de Ni crée des sites actifs. Les catalyseurs monométalliques à base de nickel, Ni-KIT-6, synthétisés par la voie hydrothermale, présentent un maximum de la sélectivité pour la réaction d'ouverture de cycle du MCP de 48% avec la formation des trois isomères : n-H comme produit majoritaire et le 2MP et le 3MP sont minoritaires. Les catalyseurs sont favorables à la réaction d'ouverture de cycle du MCP par un mécanisme non-sélectif (avec la formation de 2MP, 3MP, nH mais pas en distribution statistique ; respectivement 2 :1 :2). Ces résultats montrent que le catalyseur présente des sites aptes pour les ruptures des liaisons  $C_{II}-C_{II}$  et  $C_{II}-C_{III}$ . Le chemin réactionnel envisagé est le mode di-carbènes pour expliquer les ruptures des liaisons  $C_{II}-C_{II}$  ; mais celui qui prédomine dans notre cas est le mécanisme dit « non sélectif » impliquant la rupture des liaisons  $C_{II}-C_{III}$  avec un intermédiaire de type métallacyclobutanique. Les hydrocarbures cycliques sont chimisorbés à la surface du métal après la rupture d'une ou de plusieurs liaisons C-H (déshydrogénation), impliquant la formation de liaisons  $\sigma-C-M$  ou  $\pi$ -adsorbées ; types « oléfines ». Ce mécanisme permet d'expliquer l'hydrogénolyse non sélective. La formation de n-H est expliquée par la

présence de métallocyclobutane intermédiaire, suivie par la rupture encyclique de la liaison C- C dans la position C<sub>II</sub>-C<sub>III</sub> du cycle du MCP. Les catalyseurs à base de Ni présentent un comportement similaire aux catalyseurs à base de platine.

### IV.6. Conclusions partiels

Dans la première partie concernant les catalyseurs Ni-KIT-6, les principaux résultats obtenus sont les suivants:

- l'absence des pics de diffraction des rayons X observée avec nos échantillons Ni-KIT-6 synthétisés selon les différentes conditions opératoires : la méthode de préparation, le rapport de Si/Ni et la température de synthèse peut être due : soit à la quantité trop faible du Ni présent dans KIT-6, soit que le métal est bien dispersé de façon homogène dans la charpente tridimensionnelle de KIT-6 ; les analyses de BET montrent que les catalyseurs ne présentent des isotherme de type IV avec une hystérèse de type H1. Nous avons constaté que les caractéristiques texturales dépendent fortement des différentes conditions opératoires ainsi que de changement de mode opératoires et l'augmentation de la teneur en Ni. Ces paramètres peuvent changer l'allure de l'isotherme et conduisent à des catalyseurs présentant une quantité différente de volume adsorbé. Ceci semble se corrélér avec les valeurs de surfaces spécifiques et de volumes poreux élevés. L'augmentation de la température de synthèses conduit à une augmentation de la surface spécifique ainsi que du diamètre des pores ;
- les analyses UV-Vis montrent que le nickel présent dans la charpente mésoporeuse KIT-6 est en coordination tétraédrique et/ou symétrie octaédrique dans l'état d'oxydation +2. L'intensité de ce signal d'UV-Vis augmente avec l'augmentation de la température de la synthèse ;
- la distribution des produits de réaction de conversion du MCP sur les catalyseurs à base de Ni , présentent les trois isomères de la réaction d'ouverture de cycle, 2MP, 3MP et n-H avec la formation majoritaire le produit de nH et en faible quantité les produits de 2MP et 3MP, ainsi les produit des réactions secondaires : C1-C5 pour la réaction de craquage avec la formation majoritaire de méthane (C1) et le benzène comme le produit de la réaction d'élargissement de cycle ;
- l'activité catalytique et la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle augmentent avec l'augmentation de la teneur en Ni dans la charpente silicique KIT-6. L'augmentation de la température de vieillissement conduit à l'augmentation de la sélectivité vers la réaction d'ouverture

En conséquence, nous avons observé que l'activité catalytique pour les catalyseurs synthèses avec le précurseur sulfate de Ni est moins important que celles catalyseurs synthétisés avec le précurseur chlorure de Ni. Cette faible activité due probablement à une faible densité de sites actifs accessibles aux molécules du MCP sur la surface de catalyseur.

Les catalyseurs mésoporeux à base de nickel, synthétisés par la voie hydrothermale, présente un maximum de la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP de proportion de 48% avec la formation des trois isomères nH comme produit majoritaire et le 2MP et le 3MP sont minoritaires. Les catalyseurs sont favorables à la réaction d'ouverture de cycle de MCP par un mécanisme *non-sélectif* (avec la formation de 2MP, 3MP, nH). Ces résultats montrent que le catalyseur présente des sites d'une aptitude pour la rupture C<sub>II</sub>-C<sub>II</sub> et C<sub>II</sub>-C<sub>III</sub>. La réaction est préférée le mode de dicarbène que la rupture des liaisons C-C à la position secondaire-secondaire, impliquant la formation de liaisons  $\sigma$ C-M ou d'oléfines  $\pi$ -adsorbées. Ce mécanisme permet d'expliquer l'hydrogénolyse non sélective. L'ouverture sélective du méthylcyclopentane avec la formation de n-H fait quant à elle intervenir des complexes 1,2-dicarbènes liés à plusieurs atomes métalliques perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, l'encombrement stérique explique l'inhibition de la rupture de liaisons C-C tertiaire-secondaire. Cependant, dans certains cas, un groupement alkyl exocyclique peut participer à la formation d'un intermédiaire metallocyclobutane conduisant ainsi à la rupture sélective d'une liaison C-C tertiaire-tertiaire ou tertiaire secondaire. Les catalyseurs à base de Ni présentent un comportement similaire et meilleur dans certaines situations (à 75°C) avec les catalyseurs à base de platine.

**IV.7. Références bibliographiques**

- [1] S.-J. Park, S.-Y. Lee, *Journal of Colloid and Interface Science* 346 (2010) 194-198.
- [2] F.H. Elbatal, R.M. Morsi, M.A. Ouis, S.Y. Marzouk, *Spectrochimica Acta Part A* 77 (2010) 717-726.
- [3] C. Wu, L. Wang, P.T. Williams, J. Shi, J. Huang, *Applied Catalysis B: Environmental* 108-109 (2011) 6-13.
- [4] V.S.R.R. Pullabhotla, A. Rahman, S.B. Jonnalagadda, *Catalysis Communications* 10 (2009) 365-369.
- [5] X. Gao, H. Mao, M. Lu, J. Yang, B. Li, *Microporous and Mesoporous Materials* 148 (2012) 25-33.
- [6] D. Liu, X.Y. Quek, W.N.E. Cheo, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang, *Journal of Catalysis* 266 (2009) 380-390.
- [7] Z. Zhu, Y. Zhang, H. Liu, N. Wei, *Superlattices and Microstructures* 51 (2012) 231-238.
- [8] S. Chaliha, K.Gopal Battacharyya, *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 728-736.
- [9] J. Hu, C.Yu, Y. Bi, L. Wei, J. Chen, X. Chen, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 8-20.
- [10] S. C. Dantas, J.C. Escritori, R.R. Soares, C.E. Hori, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 380-387.
- [11] B. Li, X. Xu, S. Zhang. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 890-900.
- [12] G. Garbarino, S. Campodonico, A. Romero Perez, M.M. Carnasciali, P.Riani, E. Finocchio, G. Busca, *Applied Catalysis A: General* 452 (2013) 163-173.
- [13] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 70-79.
- [14] W.Y. Zhao, F.L.Yuan, Z. Yong-Xiang, *Journal of Fuel Chemistry and Technology, Chem. Mater.*, 2013, 25 (10), pp 2146-2153
- [15] Y. Wang, R. Wu, Y.Zhao, *Catalysis Today* 158 (2010) 470-474.
- [16] Y. Qi, H. Qi, J. Li, C. Lu, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 4221-4225.
- [17] B.M. Kukovec, I. Kodrin, V. Vojkovic, Z. Popovic, *Polyhedron* 52 (2013) 1349-1361.
- [18] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 15966 - 15975.
- [19] P. Prielcel, D. Kubicka, L. Capek, Z. Bastl, P. Rysanek, *Applied Catalysis A: General* 397 (2011) 127-137.
- [20] X. Li, B. Li, H. Mao, A. T. Shah, *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 444-450
- [21] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marecot, *Applied catalysis A: General* 369 (2009) 104-112.
- [22] F.G. Gault, *Advanced Catalysis* 30 (1981) 1.
- [23] G.B. McVicker, M. Daage, M.S. Touvelle, C.W. Hudson, P. Klein, W.C. Baird Jr., B.R. Cook, J.G. Chen, S. Hantzer, D.E.W. Vaughan, E.S. Ellis, O.C. Feeley, *Journal of Catalysis* 210 (2002). 137-148.
- [24] S. Haddoum, I. Fechete, B. Donnio, F. Garin, D. Lutic, C. E. Chitour, *Catalysis Communications* 27 (2012) 141.
- [25] A. Boulaoued, I. Fechete, B. Donnio, M. Bernard, P. Turek, F. Garin, *Microporous and Mesoporous Materials* 155 (2012) 131.
- [26] I. Fechete, O. Ersen, F. Garin, L. Lazarc, A. Racha, *Catalysis Science and Technology* 3 (2013) 444.
- [27] Y. Miki, S. Yamadaya, M. Oba, *Journal of Catalysis* 49 (1977) 278.
- [28] D.P. Upare, S.Yoon, J.H. Lee, C.W. Lee, *Advanced Porous Materials* 1 (2013) 194-201.

# *Chapitre V*

**Catalyseurs bimétalliques  
mésoporeux à base de fer,  
zinc et de nickel**

## V.1. Introduction

En général, les catalyseurs bimétalliques trouvent une vaste application dans le domaine de la chimie fine, en offrant des meilleures propriétés catalytiques (en activité catalytique, en sélectivité, stabilité, durée de vie et résistance à l'empoisonnement), initialement observées pour les systèmes monométalliques. La mise au point de catalyseurs bimétalliques supportés pour le reformage des hydrocarbures a constitué, à la fin des années 60, l'un des progrès majeurs de la catalyse hétérogène. Depuis, de nombreuses recherches ont porté sur l'étude de ces systèmes bimétalliques pour améliorer sans cesse les performances des catalyseurs.

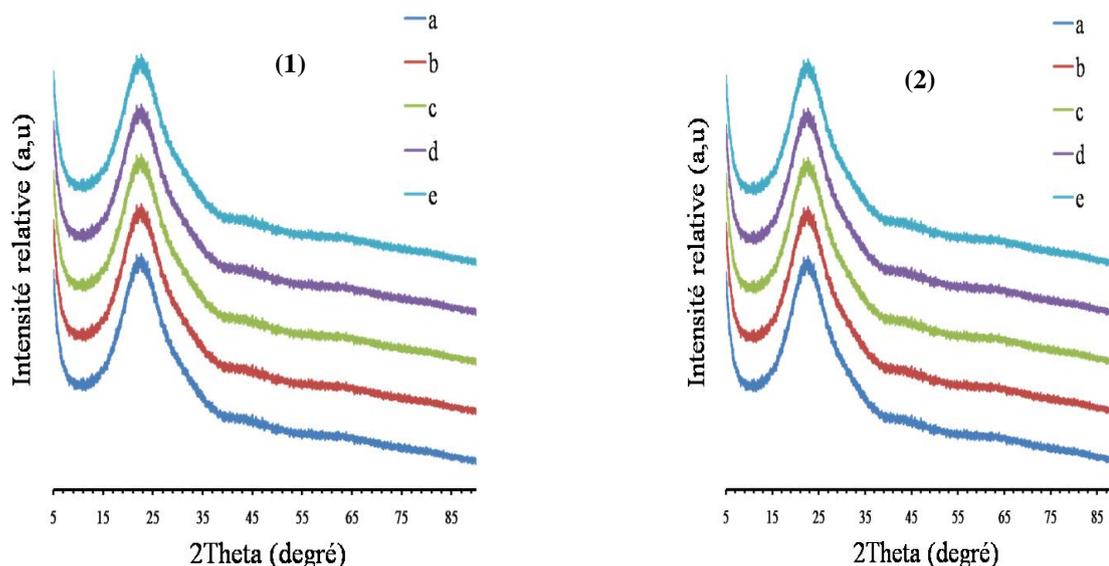
*Dans ce chapitre nous présenterons les résultats concernant l'étude, portée sur la synthèse, la caractérisation physico-chimique et ainsi la réactivité catalytique de systèmes bimétalliques mésoporeux (KIT-6) à base de fer, de nickel et de zinc.*

*Les catalyseurs à base de fer, de nickel et de zinc incorporés ou supportés dans/sur la charpente KIT-6, préparés par les voies hydrothermale et solide-solide, sont caractérisés par de nombreuses techniques de caractérisations physico-chimiques. Ces techniques nous ont permis de connaître l'état de l'auto-assemblage moléculaire de la phase mésoporeuse cubique KIT-6, l'incorporation de la phase active (Ni, Fe, Zn) dans la matrice mésoporeuse cubique KIT-6, la coordination de ces ions dans la matrice mésoporeuse, l'état d'oxydation et les propriétés texturales (surface spécifique BET, volume poreux et diamètre des pores).*

## V.2. Catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 préparés par voie hydrothermale. Caractérisation physico-chimique

### V.2.1. Diffraction des rayons X

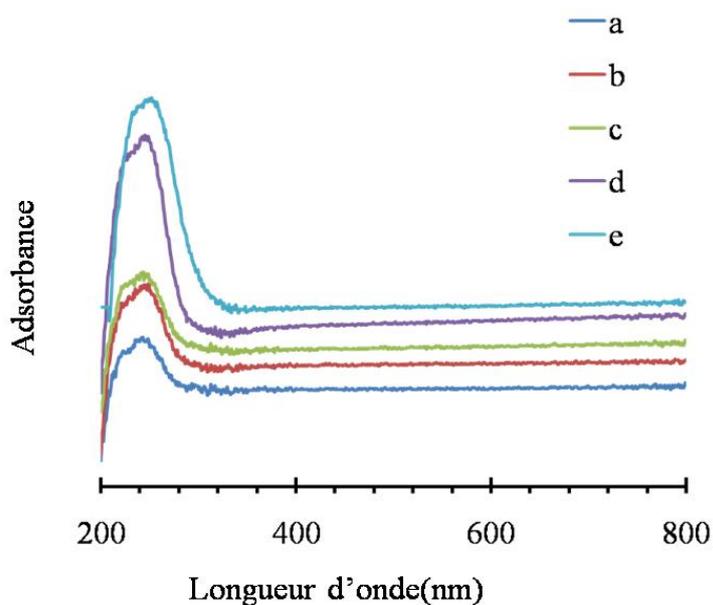
Les diffractogrammes des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6, qui ont été synthétisés par le procédé hydrothermale avec le rapport Si/Fe-Ni variable, calcinés et non calcinés, sont présentés dans la Figure V.1. Tous les échantillons présentent le même comportement, avec le même type de diffractogramme. Il y a un pic situé vers  $2\theta = 23^\circ$  pour tous les échantillons. Les pics qui pourraient être attribués au fer ou au nickel ne sont pas observables sur les diffractogrammes, quels que soient l'échantillon et la nature du traitement thermique (calciné ou non-calciné). Il faut remarquer que le traitement thermique n'entraîne pas une modification structurale, ce qui suggère la stabilité de la structure mésoporeuse et des ions présents dans cette structure.



**Fig. V.1.** Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni-Fe-KIT-6 (1) calcinés à 500 °C, (2) non calcinés. a) 20Fe-30Ni-KIT-6 ; b) 10Fe-15Ni-KIT-6 ; c) 20Fe-15Ni-KIT-6, d) 10Fe-30Ni-KIT-6 ; e) 5Fe-8Ni-KIT-6.

### V.2.2. Spectroscopie d'UV-Vis

Les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 qui ont été préparés par la méthode hydrothermale, en employant le  $\text{FeCl}_3$  et le  $\text{NiCl}_2$  sont présentés dans la Figure V. 2. Les spectres d'absorption UV-Vis sont caractérisés par une large bande comprise entre 200-300 nm, avec un maximum centré à 240 nm. La hauteur de ce pic est fonction des rapports Si/Fe et Si/Ni. La bande à 240 nm correspondant à la bande de transfert de charge des ligands d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  vers les ions de  $\text{Fe}^{+3}$  situés dans la matrice mésoporeuse en coordination tétraédrique [1] et la transition des électrons des ions de  $\text{Ni}^{+2}$  en symétrie octaédrique [2].

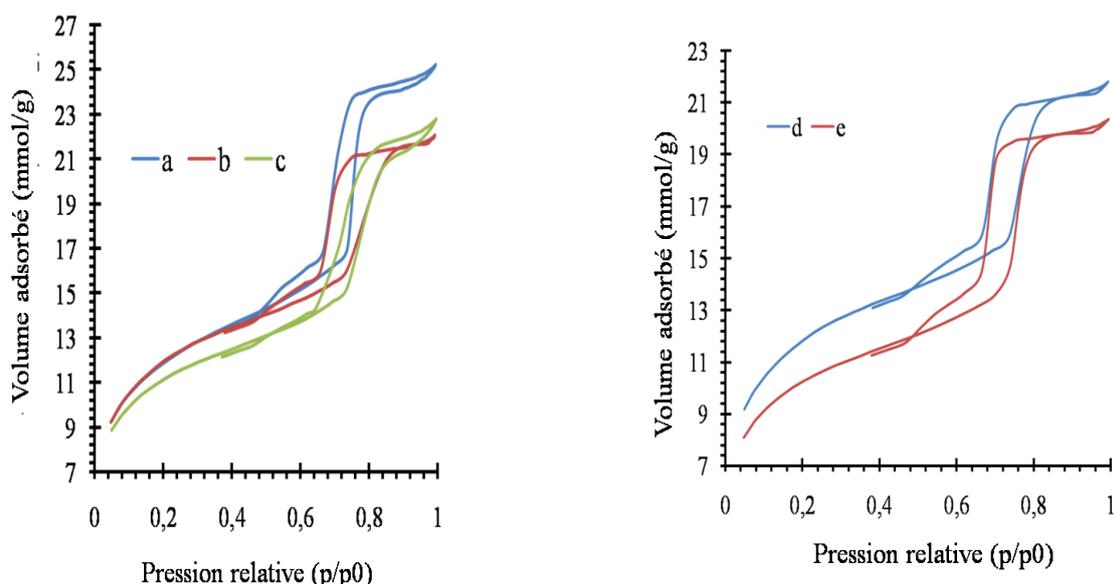


**Fig.V.2.** Spectres d'UV-Visible des catalyseurs Ni-Fe-KIT-6 calcinés a) 10Fe-30Ni-KIT-6, b) 20Fe-15Ni-KIT-6, c) 10Fe-15Ni-KIT-6, d) 20Fe-30Ni-KIT-6, e) 5Fe-8Ni-KIT-6.

### V.2.3. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), pour tous les catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 (Figure V.3.), présentent des hystérésis d'adsorption-désorption. Elles peuvent être classées comme étant des isothermes de type IV, selon la classification IUPAC, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les échantillons présentent une première condensation capillaire dans une gamme de pressions relatives  $p/p^0$  variant entre 0.5-1 pour les catalyseurs 10Fe-30Ni-KIT-6 et 20Fe-15Ni-KIT-6. La surface spécifique est mesurée selon la méthode BET. Les échantillons 10Fe-15Ni-KIT-6, 20Fe-30Ni-KIT-6 et 5Fe-8Ni-KIT-6 présentent une première condensation capillaire dans une gamme de pressions relatives  $P/P^0$  variant entre 0.6 - 1. L'augmentation des isothermes à une pression relative est due à la condensation capillaire de  $\text{N}_2$  à l'intérieur des mésopores. Le changement de forme de cycle hystérésis, observés sur ces échantillons, résulte de pores de formes et de tailles différentes. Ces isothermes présentent deux populations de pores correspondant aux pores ouverts et bloqués. Les caractéristiques texturales, telles que la surface spécifique, le diamètre des pores, le volume poreux total, sont rassemblées dans le Tableau 1. Le matériau 20Fe-30Ni-KIT-6 possède en effet une surface spécifique élevée ( $922 \text{ m}^2/\text{g}$ ), tandis que celle des matériaux 10Fe-15Ni-KIT-6 et 5Fe-8Ni-KIT-6 se situent autour de 918 et  $850 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivement. La même tendance est observée pour les volumes poreux. Ceci pourrait être une indication de la présence des ions fer et nickel, occupant une partie du volume

poreux. Nous constatons tout d'abord que la surface spécifique diminue avec la présence d'une part croissante de teneur de chargement de fer et de nickel. L'augmentation de la teneur en nickel et en fer conduit à des catalyseurs présentant un grand volume adsorbé (comparaison de la hauteur du domaine de pressions relatives  $p/p^0$  compris entre 0,2 et 0,5 avant la condensation capillaire). Ceci semble se corrélérer avec les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés.



**Fig.V.3.** Isothermes d'adsorption-désorption pour les catalyseurs Ni-Fe-KIT-6 calcinés (a) 10Fe-30Ni-KIT-6 ; (b) 20Fe-15Ni-KIT-6, (c) 10Fe-15Ni-KIT-6 ; (d) 20Fe-30Ni-KIT-6 ; (e) 5Fe-8Ni-KIT-6.

**Tableau V.1.** Caractéristiques texturales des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 calcinés.

Catalyseur	Surface spécifique	Volume poreux	Diamètre des pores
	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		
10Fe-30Ni-KIT-6	785	0,70	3,5
20Fe-15Ni-KIT-6	912	0,75	3,3
10Fe-15Ni-KIT-6	918	0,79	3,7
20Fe-30Ni-KIT-6	922	0,87	3,8
5Fe-8Ni-KIT-6	850	0,76	3,3

### V.3. Catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 préparés par voie hydrothermale. Etude de la réactivité catalytique

#### V.3.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction

Les performances catalytiques de nos catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 synthétisés par le procédé hydrothermale ont été testées dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP à pression atmosphérique. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs sont réduits sous hydrogène pendant 4 heures à 350°C et les tests catalytiques sont réalisés entre 200-500°C. L'activité catalytique a été exprimée par la conversion totale du MCP ( $\alpha\%$ ) et la sélectivité ( $S_o$ ,  $S_c$ ) (Tableau V. 2).

Les résultats, montrés dans le Tableau V.2, mettent en évidence l'influence de la température sur l'activité catalytique. A basse température, le catalyseur 20Fe-30Ni-KIT-6 est le plus actif dans la réaction de conversion du MCP. A 250°C il présente une conversion de 1,4%, alors que les autres catalyseurs, avec différents rapports Si/Fe-Ni, présentent une conversion du MCP en d'environ 0,1%. Ces résultats suggèrent qu'à basse température, la teneur en métal (Fe, Ni) –phase active –, est responsable de l'activité catalytique. En revanche, ce catalyseur, 20Fe-30Ni-KIT-6, possède une grande surface spécifique en comparaison avec les autres catalyseurs. Cette caractéristique explique la meilleure conversion catalytique car c'est possible qu'il contienne une grande quantité des sites actifs (Ni, Fe) accessibles à la molécule du MCP. À 400°C, le catalyseur le plus actif est celui avec une faible teneur en métal. Il peut convertir 100% de MCP alors que les catalyseurs avec une grande teneur en métal ne peuvent convertir que seulement 40%. D'après les résultats obtenus dans les chapitres précédents, avec les catalyseurs monométalliques de fer et de nickel, à basse température, entre 200 et 275 °C, les catalyseurs Fe-KIT-6 et Ni-KIT-6, avec un rapport Si/Fe = 20 et Si/Ni = 30, avec comme précurseur le chlorure ; ces catalyseurs donnent une très faible conversion du MCP. Ils n'arrivent à convertir qu'environ 0.1% de MCP à partir de 300°C. A 400°C, ces catalyseurs présentent une conversion d'environ 1% et 13% pour les catalyseurs de Fe et de Ni respectivement. Puis, à 500°C, une conversion d'environ 17% et 47% est obtenue pour les catalyseurs avec les rapports Si/Fe = 20 et Si/Ni = 30 respectivement. En conséquent, ces résultats montrent que le système bimétallique Fe-Ni peut améliorer la réactivité catalytique, la teneur du chargement de métal de transition et la texture du support (surface spécifique et porosité de pores). Tout ceci dirige l'évolution de l'activité catalytique dans la réaction de conversion du MCP.

**Tableau V.2.** Evolution de l'activité et de la sélectivité catalytiques en fonction de la température de réaction. Valeurs des énergies apparentes d'activation et du facteur de fréquence ( $s^{-1}$ ).

Sample	T (°C)	TOF ( $s^{-1}$ ) · 10 <sup>-5</sup>	$\alpha_T$ (%)	S <sub>RO</sub> , <i>n</i> -H (%)	S <sub>C</sub> , (%)	C <sub>1</sub>	S <sub>RE</sub> , Bz (%)	Ea Kcal/mol	A ( $s^{-1}$ )
<b>Fe-Ni-KIT-6</b>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Fe</sub>=20)</i>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Ni</sub>=30)</i> Rim045	200	0,19	0,2	13,76	86,24		0		
	250	1,38	1,44	42,04	54,88		3	20,5	3,5 · 10 <sup>3</sup>
	300	20	23,56	18,29	81,65		0		
	350	30	33,40	4,17	93,64		2		
	400	95	99,85	0	99,89		0		
	500	96	99,99	0	99,99		0		
<b>Fe-Ni-KIT-6</b>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Fe</sub>=10)</i>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Ni</sub>=15)</i> Rim046	200	0,05	0,11	43,44	56,56		0		
	250	0,07	0,16	44,55	55,45		0	20,5	10 <sup>2</sup>
	300	0,21	0,45	13,29	32,95		54		
	350	0,72	1,52	4,39	56,14		39		
	400	2,88	6	1,36	87,21		11		
	500	20	45,69	0,07	99,38		1		
<b>Fe-Ni-KIT-6</b>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Fe</sub>=20)</i>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Ni</sub>=15)</i> Rim047	200	0,07	0,11	41,08	58,92		0		
	250	0,07	0,11	38,78	61,22		0	20,5	3 · 10 <sup>2</sup>
	300	0,30	0,45	16,63	59,03		24		
	350	2,38	3,51	5,79	90,17		4		
	400	9,28	13,67	1,21	96,29		3		
	500	30	49,12	0,08	99,17		1		
<b>Fe-Ni-KIT-6</b>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Fe</sub>=10)</i>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Ni</sub>=30)</i> Rim048	200	0,06	0,1	40,79	59,21		0		
	250	0,05	0,09	25,01	74,99		0	12,5	0,065
	300	0,08	0,14	23,33	76,67		0		
	350	0,38	0,63	5,47	90,53		4		
	400	1,4	2,39	2,10	96,3		1		
	500	10	19,23	0,18	98,15		2		
<b>Fe-Ni-KIT-6</b>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Fe</sub>=5)</i>									
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Ni</sub>=8)</i> Rim049	200	0,02	0,11	44,95	55,05		0		
	250	0,07	0,3	42,68	57,32		0	19,5	1,5 · 10 <sup>2</sup>
	300	0,08	0,34	21,39	60,55		18		
	350	1,9	8,10	3,52	84,70		12		
	400	10	42,61	0,53	99,25		0		
	500	16	68,05	0,02	94,37		6		

### V.3.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction

#### A. Sélectivité dans la réaction de craquage (Sc)

Le Tableau V.2 présente les résultats concernant la sélectivité dans la réaction de craquage. Nous constatons que pour tous les catalyseurs, l'augmentation de la température de la réaction favorise la sélectivité vers la réaction de craquage. Ceci est normal car les réactions irréversibles sont, en général, les plus activées. A basse température, 200°C, le catalyseur 20Fe-30Ni-KIT-6 est le plus sélectif (Sc = 86%) vers la réaction secondaire de craquage par rapport aux autres catalyseurs (Sc = 55%). Dès que la température augmente jusqu'à 500°C, la sélectivité en craquage atteint 100%.

La distribution des produits de craquage (C1-C5), montrent que le pourcentage en produits C1 est le plus important parmi les produits. Dans ce cas le catalyseur bimétallique favorise la réaction de déméthylation à haute température. Concernant la sélectivité dans la réaction de craquage du MCP, on remarque que les catalyseurs bimétallique Fe-Ni-KIT-6 présentent le même comportement que les catalyseurs monométalliques à base de fer et de nickel étudiés précédemment.

#### B. Sélectivité dans la réaction d'ouverture de cycle (So)

Les valeurs de la sélectivité dans la réaction d'ouverture de cycle, So, sont présentées dans le Tableau V.2. L'augmentation de la température de réaction conduit à la diminution de la sélectivité en ouverture de cycle du MCP. Le catalyseur 5Fe-8Ni-KIT-6 présente une grande sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP (44% à 200°C). Dès que la température augmente à 250°C, 300°C et 500°C, la sélectivité en ouverture de cycle diminue à 42%, 21% et 0,02%, respectivement. Le catalyseur 20Fe-30Ni-KIT-6 présente une faible sélectivité pour la réaction d'ouverture de cycle du MCP avec une proportion de 13% à 200°C, puis augmente à 42% à 250°C ensuite, quand la température de réaction s'accroît, la sélectivité pour la réaction d'ouverture décroît jusqu'à 1% à 350°C car le craquage prédomine. En conséquence, le catalyseur le plus actif dans la réaction de conversion de MCP est moins sélectif vers la réaction d'ouverture. La réaction d'ouverture de cycle a lieu selon un mécanisme non sélectif. Les trois isomères : nH, 2MP et 3MP sont formés. Le 2MP et le 3MP sont les produits majoritaires et le nH est minoritaire. Dans le chapitre précédent, les catalyseurs « Fe-KIT-6 hydrothermale » présentaient une sélectivité importante vers la réaction d'ouverture de cycle avec la formation de nH parmi les produits d'ouverture à cause la présence des ions de fer en coordination tétraédrique. Dans le cas des catalyseurs Ni-KIT-6, les ions de Ni<sup>+2</sup> en coordination octaédrique sont aussi responsables de la formation les produits d'ouverture nH, 2MP, 3MP. Ces résultats montrent que les catalyseurs

bimétalliques Fe-Ni-KIT-6 présentent des sites d'une forte puissance pour la rupture de la liaison C-C dans les positions secondaire-secondaire et secondaire-tertiaire. L'augmentation de la température de la réaction conduit au décroissement de la sélectivité en ouverture de cycle du MCP car le craquage prédomine.

### **C. Sélectivité dans la réaction d'élargissement (Se)**

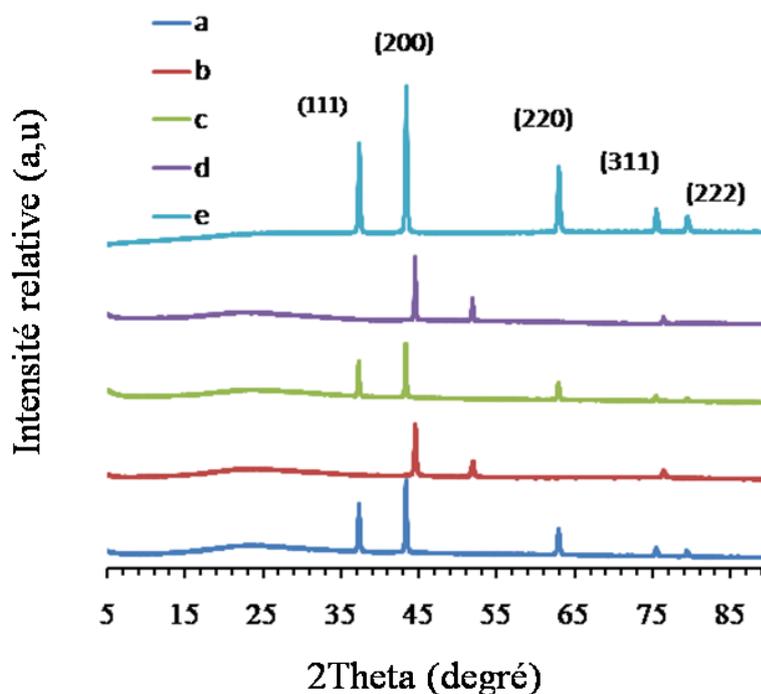
Le Tableau V.2 présente la sélectivité pour la réaction d'élargissement de cycle (avec la formation de benzène) sur les catalyseurs bimétalliques Fe-Ni-KIT-6. A basse température, nous n'avons pas observé une sélectivité vers la réaction d'agrandissement du cycle sur les catalyseurs Fe-Ni-KIT-6. Ceci montre l'absence de sites actifs avec une forte acidité, responsables en général de la réaction d'agrandissement de cycle du MCP. Dès que la température augmente, le produit d'élargissement, comme le benzène, apparaît suite à la réaction de déshydrogénation. L'apparition du benzène à haute température peut être attribuée au déplacement de l'équilibre entre le MCP, puis le cyclohexane et enfin le benzène qui sera le produit, final, formé d'une façon irréversible et qui est très stable.

## **V.4. Catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 préparés par voie solide-solide. Caractérisation physico-chimique**

### **V.4.1. Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes, concernant les catalyseurs bimétalliques Ni-Fe/KIT-6 avec le rapport Si/Ni constant de 3 et variables avec les rapports de Si/Fe, sont illustrés dans la Figure V.4. Les diffractogrammes, correspondant aux catalyseurs bimétalliques Ni-Fe/KIT-6 calcinés quels que soient les rapports de fer et de nickel, montrent des raies principales assignées à la phase cristalline d'oxyde de nickel à  $2\theta$  :  $37.32^\circ$ ,  $43.35^\circ$ ,  $62.93^\circ$ ,  $75.45^\circ$ ,  $79.44^\circ$  avec les distances interplanaires  $d = 2.40, 2.08, 1.47, 1.25, 1.20 \text{ \AA}$  et avec les indices de Miller hkl (111), (200), (220), (311), (222) [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni-Fe/KIT-6, après le test catalytique, montre l'apparition d'une nouvelle phase métallique de nickel Ni métallique caractérisée par les raies situées à  $2\theta = 44.53^\circ, 51.88^\circ$  et  $76.43^\circ$  avec les distances interplanaires  $d = 2.03, 1.76, 1.24$  et correspondant aux plans réticulaires indexés par des indices de Miller (111), (200), (220). Ces résultats sont dus à la réduction de l'oxyde de Ni, dans les conditions de la réaction catalytique, sous atmosphère d'hydrogène. [6, 9, 10, 11]. Les diffractions des rayons X permettent également de déduire la taille moyenne des particules. Pour les catalyseurs Fe-Ni/KIT-6 calcinés, la taille moyenne des cristaux d'oxydes de nickel a été calculée à partir des pics à  $2\theta =$

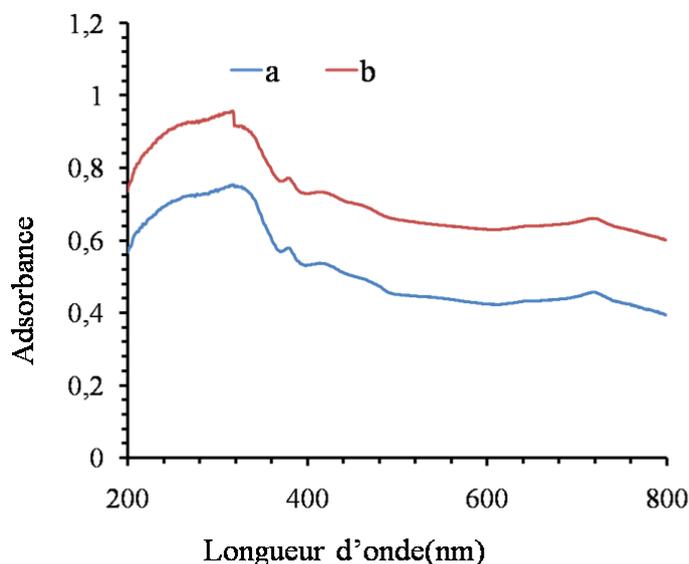
37.32 et 43.35 et elle est de 5.2 nm. Pour les catalyseurs « après tests catalytiques », les particules de nickel présentent une croissance de grains significative. La taille moyenne des cristaux d'oxyde de nickel a été calculée à partir des positions à  $2\Theta = 44.53$  et  $51.88$  et elle est de 42.35 nm. Aucune raie correspondant à la formation de composés mixtes entre le fer et le nickel n'est observée sur les diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6.



**Fig.V.4.** Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs Ni-Fe/KIT-6 selon la voie solide-solide calcinés à  $500^{\circ}\text{C}$  a) 60Fe-2Ni/KIT-6 ; b) 60Fe-2Ni/KIT-6 après teste; c) 10Fe-2Ni/KIT-6 ; d) 10Fe-2Ni/KIT-6 après teste; e) NiO.

#### V.4.2. Spectroscopie d'UV-Vis

L'état de coordination de Ni et de Fe dans la charpente mésoporeuse KIT-6 a été étudié par la spectroscopie UV-Vis. Les spectres d'absorption UV-Visible des catalyseurs bimétalliques Ni-Fe supportés sur la matrice mésoporeuse KIT-6 sont regroupés dans la Figure V.5. Les échantillons présentent en commun des bandes d'absorption avec le maximum centré à 272 nm, 321 nm, 377 nm, 405 nm et 713 nm. La bande d'absorption 272 nm explique le transfert de charge des transitions  $t1 \rightarrow t2$  et  $t1 \rightarrow e$ , indiquant ainsi la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  isolé, bien dispersé, en coordination tétraédrique [12]. La bande d'absorption à 321 nm indique la transition d-d des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique avec la formation de petits amas oligomériques  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  [13]. Les bandes d'absorptions à 377, 405 et 713 nm sont attribuées à  $\text{Ni}^{2+}$  en coordination octaédrique [14, 15, 16].



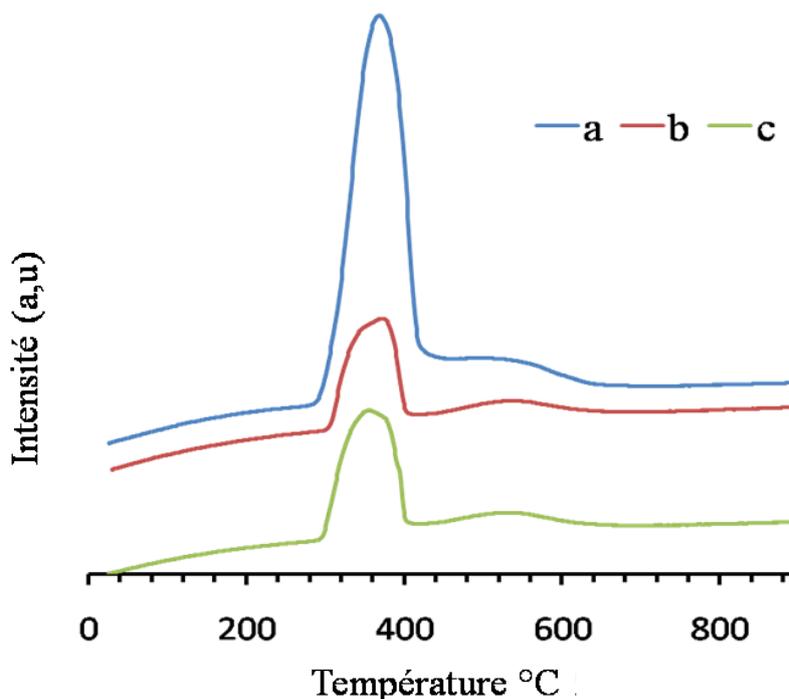
**Figure V.5.** Spectres UV-Vis de catalyseurs Fe-Ni/KIT-6 calciné a) 60Fe-2Ni/KIT-6 ; b) 10Fe-2Ni/KIT-6.

#### V.4.3. Réduction en température programmée (RTP)

L'état de réductibilité des catalyseurs bimétallique Fe-Ni/KIT-6 a été étudié par température programmée de réduction (TPR). Le profil de TPR du catalyseur bimétallique Ni-Fe supportée sur la matrice mésoporeux KIT-6 est représenté sur la Figure V.6. Celui-ci présente une large région de réduction entre 300-550°C. Deux pics bien prononcés à 360 et 425°C mettent en évidence deux espèces différentes de nickel. Le pic à 360°C peut être clairement attribuée à la réduction de coordinence octaédrique d'espèce  $Ni^{2+}$  liés à la surface de la silice [17]. Hauteur de ce pic à 360°C est direct proportionnel avec la quantité de phase active. Celui-ci présente un pic bien prononcé à basse température situé à  $T=360^{\circ}C$ , en plus un petit pic supplémentaire autour de 425°C. Les pics à haute température et les pics de réduction correspondant l'oxyde de fer n'ont pas été observés. Ces résultats sont mettant en évidence la réduction d'oxyde de Ni dans l'état d'oxydation +2 vers le nickel métallique  $Ni^0$ . Le petit pic observé à 425 est attribué à ont retardé la réduction de  $Ni^{+2}$  vers  $Ni^0$  [17,18,19]. La réduction des ions de nickel a été fait à basse température, il suggère que la quantité d'oxyde de Ni situé sur la surface extérieur et 'était en faible interaction avec le support

silice [20.21] à cause la procédé de préparation (voie solide-solide). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de DRX et UV-Vis où il a été observé l'existence de nickel.

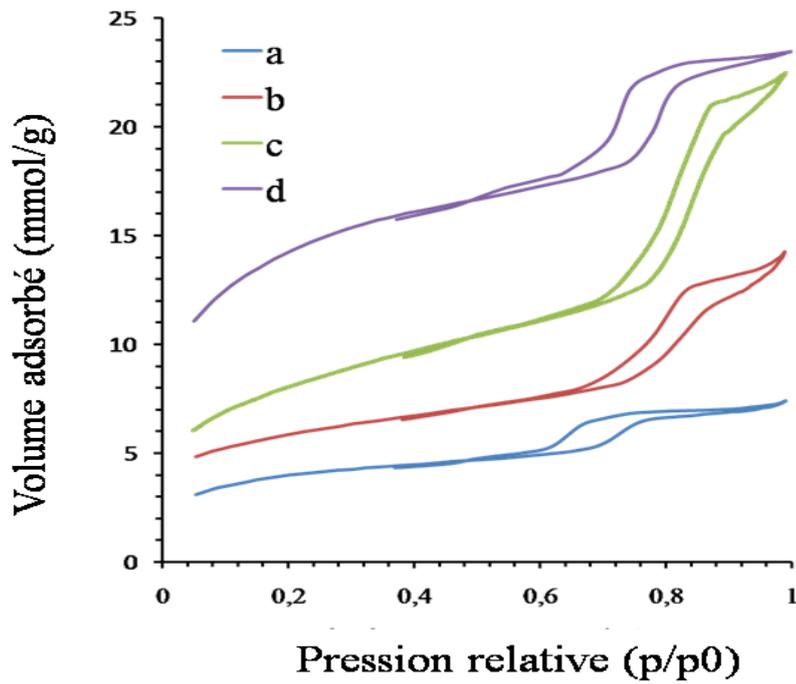
Dans la littérature, NiO a un pic de réduction autour de 385°C, le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a un pic à 410°C, qui indique la présence de NiO sur le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tous les autres pics de réduction étaient au-dessus de 600°C. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de DRX où il a été observé uniquement l'existence de nickel sous forme métallique Ni<sup>0</sup> ou oxydé NiO.



**Fig.V.6.** Température programmée de réduction (TPR) pour les catalyseurs Fe-Ni/KIT-6 calciné. a) 60Fe-2Ni/KIT-6 ; b) 10Fe-2Ni/KIT-6 ; c) NiO calciné.

#### V.4.4. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (-196°C) correspondant aux catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 calcinés à 500°C sous air, sont présentées dans la Figure V.7. La surface spécifique est mesurée selon la méthode BET. La première marche de désorption est relative aux mésopores ouverts et la deuxième marche de désorption est due aux mésopores bloqués. Les surfaces spécifiques ainsi le volume poreux des catalyseurs ont diminué après le dépôt d'oxyde de nickel par la voie solide-solide. Ces résultats montrent également la présence d'oxyde de nickel sous forme d'agrégats localisés sur la surface externe du catalyseur, ceci pourrait bloquer les pores et les sites actifs de la surface du support KIT-6. Les valeurs de la surface spécifique BET et des volumes poreux correspondantes aux catalyseurs étudiés sont regroupés dans le tableau V.3.



**Fig.V.7.** Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs Ni-Fe/KIT-6 par voie solide-solide a) 60Fe-2Ni/KIT-6 ; b) 10Fe-2Ni/KIT-6 ; c) 60 Fe/KIT-6, (d) 10Fe/KIT-6.

**Tableau V.3.** Caractéristiques texturales des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 calcinés.

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)
60Fe-2Ni/KIT-6	307	0,25	3,34
10Fe-2Ni/KIT-6	311	0,42	5,45
60Fe/KIT-6	637	0,77	4,89
10Fe/KIT-6	1100	0,81	2,96

## V.5. Catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 préparés par voie solide-solide. Réactivité catalytique

### V.5.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction

Les performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni/KIT-6 synthétisés par voie solide-solide, réduits pendant 4 h sous hydrogène à 350°C, sont présentées dans le Tableau V.4. L'activité catalytique est caractérisée par les valeurs du pourcentage de conversion totale ( $\alpha$ ) et des sélectivités ( $S_c$ ,  $S_o$ ,  $S_e$ ) en fonction de la température de la réaction (75°C-350°C). À la vue de ces résultats, le catalyseur bimétallique Fe-Ni, synthétisé par voie solide-solide, présente une activité catalytique à partir de la température de 75°C. Le catalyseur 10Fe-2Ni/KIT-6 est le plus actif et présente une activité catalytique de 0.3% à 75°C. A cette température, le catalyseur 60Fe-2Ni/KIT-6 peut convertir 0.1% de MCP. A 150°C, le catalyseur 10Fe-2Ni/KIT-6 présente une activité de 81% et une conversion totale du MCP de 99% à 200°C, alors que le catalyseur 60Fe-2Ni/KIT-6 arrive à convertir 23% et 84% à 150°C et à 200°C respectivement avec une conversion totale du MCP de 100% à 300°C. Les catalyseurs à base de fer, avec un rapport Si/Fe = 60-10, qui ont été étudiés dans le chapitre précédent, présentent une activité catalytique de 0,1% dans la conversion du MCP à partir 200°C. Après le dépôt de nickel, l'activité catalytique dans la conversion du MCP est observée à partir d'une température égale 75°C, ce qui suggère une forte contribution des sites actifs de nickel à basse température. L'activité catalytique dans la conversion du MCP est de 18% à 500°C pour les catalyseurs monométalliques à base de fer, en revanche, la conversion du MCP est totale à 200°C après le dépôt de Ni par voie solide-solide sur les catalyseurs « Fe-KIT-6 hydrothermale ». En conséquence, nous pouvons dire que le nombre de sites actifs de nickel sur le support KIT-6 est supérieur au nombre de sites actifs de fer accessible aux molécules de MCP. Les catalyseurs bimétalliques, synthétisés par la méthode solide-solide, présentent un comportement catalytique plus important que les catalyseurs monométalliques à base de fer ou de nickel, synthétisés par voie hydrothermale. La localisation des ions de nickel en coordination octaédrique sur la surface externe du catalyseur conduit à une activité catalytique importante à basse température. Ces résultats montrent que la nature intrinsèque du métal, la localisation du métal, la teneur en chargement de fer/nickel et la méthode de préparation dirigent l'évolution de l'activité catalytique dans la conversion du MCP.

**Tableau V.4.** Valeurs de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction.

<b>60Fe-2Ni/KIT-6</b>						
	<b>75°C</b>	<b>100°C</b>	<b>150°C</b>	<b>200°C</b>	<b>300°C</b>	<b>350°C</b>
$\alpha\%$	0,1	0,89	23,51	84,65	100	100
E(kcal/mole)	19					
A(s <sup>-1</sup> )	2,5 10 <sup>5</sup>					
<b>10Fe-2Ni/KIT-6</b>						
$\alpha\%$	0,3	0,14	81,38	99,81		
E(kcal/mole)	29,5					
A(s <sup>-1</sup> )	10 <sup>11</sup>					

### V.5.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction

Les performances des catalyseurs à base de Ni-Fe supportés sur la charpente KIT-6, synthétisés par la voie mécanique, pour la conversion du MCP en fonction de la température de réaction sont représentées dans la Figure V.8 et le Tableau V.5. Sont répertoriées les valeurs de sélectivité catalytique pour chaque réaction.

#### A. Sélectivité dans la réaction de craquage (Sc)

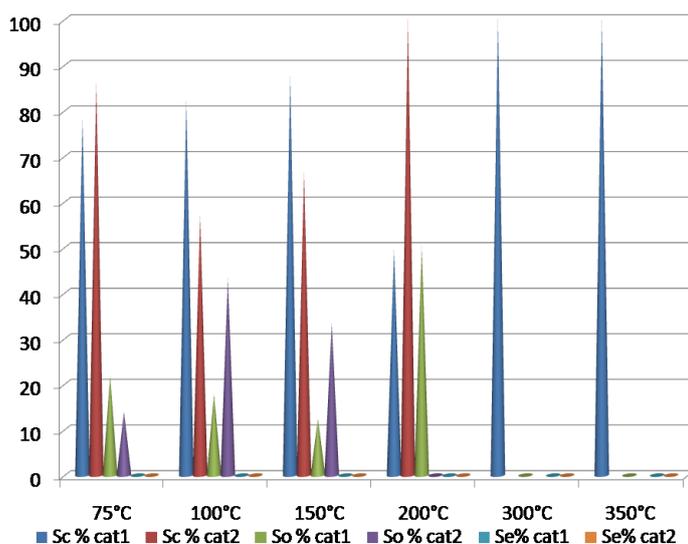
L'évolution de la sélectivité pour la réaction de craquage (Sc) est présentée dans le Tableau V.5. Dans le cas de ces catalyseurs il a été observé également que l'augmentation de la température favorise la sélectivité vers la réaction secondaire de craquage. A basse température, 75°C, le catalyseur 10Fe-2Ni/KIT-6 présente une sélectivité catalytique vers la réaction secondaire de craquage en proportion de 86% et le catalyseur 60Fe-2Ni/KIT-6 présente une sélectivité vers la réaction de craquage de 78%. A 200°C, la sélectivité catalytique vers la réaction de craquage a été diminuée à 50%. Mais dès que la température augmente, la sélectivité en craquage augmente à 100% à 350°C pour le catalyseur 60Fe-2Ni/KIT-6. Les résultats de la distribution des produits de craquage (C1-C5), montrent que le pourcentage en produits C1 est le plus important parmi les produits formés et devient majoritaire à haute température. Ce résultat suggère que le catalyseur bimétallique Fe-Ni/KIT-6 favorise la réaction de déméthylation successive à haute température. La présence des ions de Ni et de Fe sur la surface de KIT-6 favorise les ruptures des liaisons C-C. Le

catalyseur bimétallique Fe-Ni, synthétisé par voie solide-solide, présente un comportement similaire aux catalyseurs monométalliques à base de fer et aux catalyseurs à base de nickel obtenus par la voie hydrothermale.

### **B. Sélectivité dans la réaction d'ouverture de cycle (So)**

Les valeurs de la sélectivité vers la réaction de base concernant l'ouverture de cycle du MCP avec la formation des trois isomères 2MP, 3MP, et nH, sur les catalyseurs bimétalliques Fe-Ni synthétisés par voie solide-solide, en fonction de la température de réaction, sont répertoriées dans le Tableau V.5. D'une manière holistique, nous remarquons que l'augmentation de la température de réaction conduit au décroissement des valeurs de la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP. A basse température, 75°C, le catalyseur 60Fe-2Ni/KIT-6 est le plus sélectif (21%) vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP. En augmentant la température de réaction à 100°C puis 150°C, la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle diminue à 17% et 12% respectivement. Le catalyseur 10Fe-2Ni/KIT-6 présente une sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle de 13% à 75°C et à 100°C présente une sélectivité en proportion de 43% ; dès que la température augmente la sélectivité vers la réaction d'ouverture décroît à 0.07% pour une température de 200°C.

Quelle que soit la température, nous n'avons pas observé une sélectivité vers la réaction d'agrandissement du cycle. Ceci montre l'absence de sites actifs avec une forte acidité qui pourrait déclencher la réaction de déshydrogénation du MCP.



**Fig.V.8.** Etude de l'évolution des sélectivités en fonction de la température de réaction.

**Tableau V.5.** Valeurs de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction.

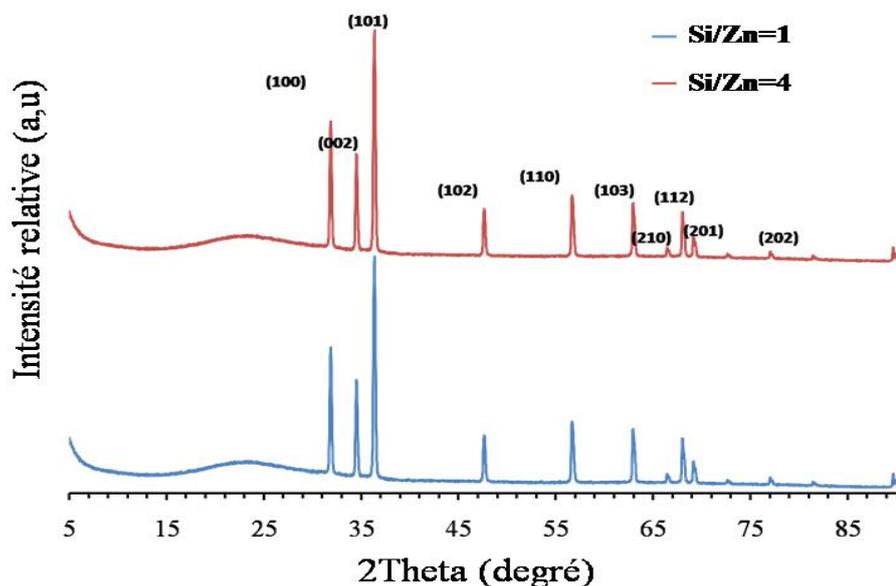
<b>60Fe-2Ni/KIT-6</b>						
	<b>75°C</b>	<b>100°C</b>	<b>150°C</b>	<b>200°C</b>	<b>300°C</b>	<b>350°C</b>
<b>Sc%</b>	78,15	82,17	87,61	49,48	99,99	100
<b>So%</b>	21,85	17,83	12,39	50,31	0,1	0
<b>Se%</b>	0	0	0	0	0	0
<b>10Fe-2Ni/KIT-6</b>						
<b>Sc%</b>	86,08	56,82	66,46	99,93		
<b>So%</b>	13,92	43,28	33,41	0,07		
<b>Se%</b>	0	0	0	0		

## V.6. Catalyseurs bimétalliques Zn, Zn-Fe et Zn-Ni. Caractérisation physico-chimique

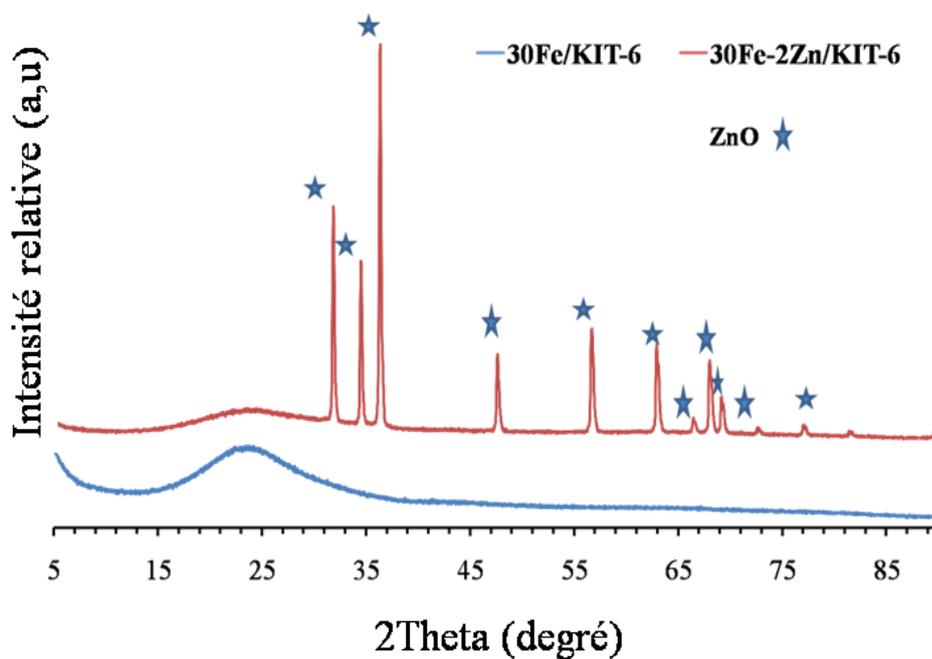
### V.6.1. Diffraction des rayons X

Les Figures V.9, V.10 et V.11 présentent les spectres de diffraction des rayons X ( $2\theta$  variant entre 5 et  $90^\circ$ ) pour les catalyseurs monométalliques à base de Zn et les catalyseurs bimétalliques à base de Fe-Zn et Ni-Zn supportés sur la mésostructure KIT-6. Nous avons observé une seule raie autour de  $2\theta = 23^\circ$  pour les catalyseurs monométalliques à base de fer et de nickel synthétisés par voie hydrothermale. Cette raie est attribuée à la silice amorphe  $\text{SiO}_2$  et aucune phase cristalline correspondant au fer ou au nickel n'a pas été détectée. Après le dépôt de Zn, par voie solide-solide, sur le support Si-KIT-6 et sur les catalyseurs Fe-KIT-6 et Ni-KIT-6 synthétisés par le procédé hydrothermale, nous constatons clairement des pics en diffraction des rayons X à  $31.8^\circ$ ,  $34.5^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.6^\circ$ ,  $56.7^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $66.5^\circ$ ,  $68^\circ$ ,  $69.2^\circ$ ,  $72.7^\circ$ ,  $77^\circ$ ,  $81.5^\circ$ ,  $89.7^\circ$  correspondant respectivement aux distances interplanaires  $d = 2.8, 2.5, 2.4, 1.9, 1.62, 1.47, 1.40, 1.37, 1.35, 1.29, 1.23, 1.17, 1.09 \text{ \AA}$  attribuées aux plans réticulaires indexés par des indices de Miller hkl (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104) de la structure hexagonale de ZnO Wurtzite selon les fichiers JSPDS. Pour les catalyseurs Zn/KIT-6, Fe-Zn/KIT-6 et Ni-Zn/KIT-6 calciné, la taille moyenne des cristaux d'oxydes de zinc a été calculée à partir des positions à  $2\theta = 31.88^\circ$  et  $36.36^\circ$  comme étant de 35.3nm. Aucune raie correspondant à la

formation de composés mixtes entre le fer et le zinc ou le nickel et le zinc n'est observée sur les diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs bimétalliques Fe-Zn/KIT-6 et Ni-Zn/KIT-6. Des résultats similaires ont été observés par d'autres chercheurs [22, 23, 24, 25, 26, 27].



**Fig.V.9.** Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Zn/KIT-6 avec différents rapports de Si/Zn=1-4.



**Fig. V.10.** Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs 30Fe/KIT-6 et 30Fe-2Zn/KIT-6.

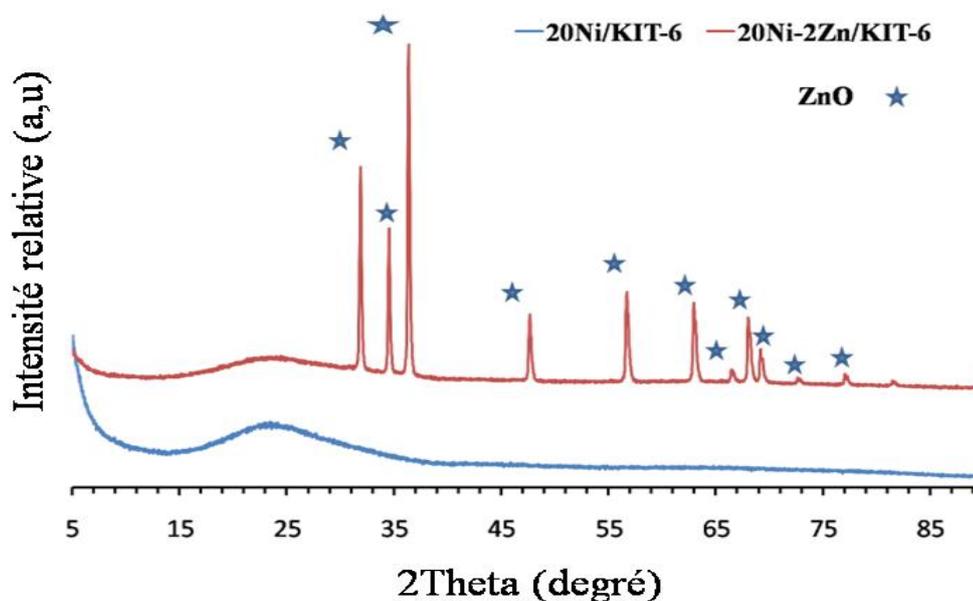
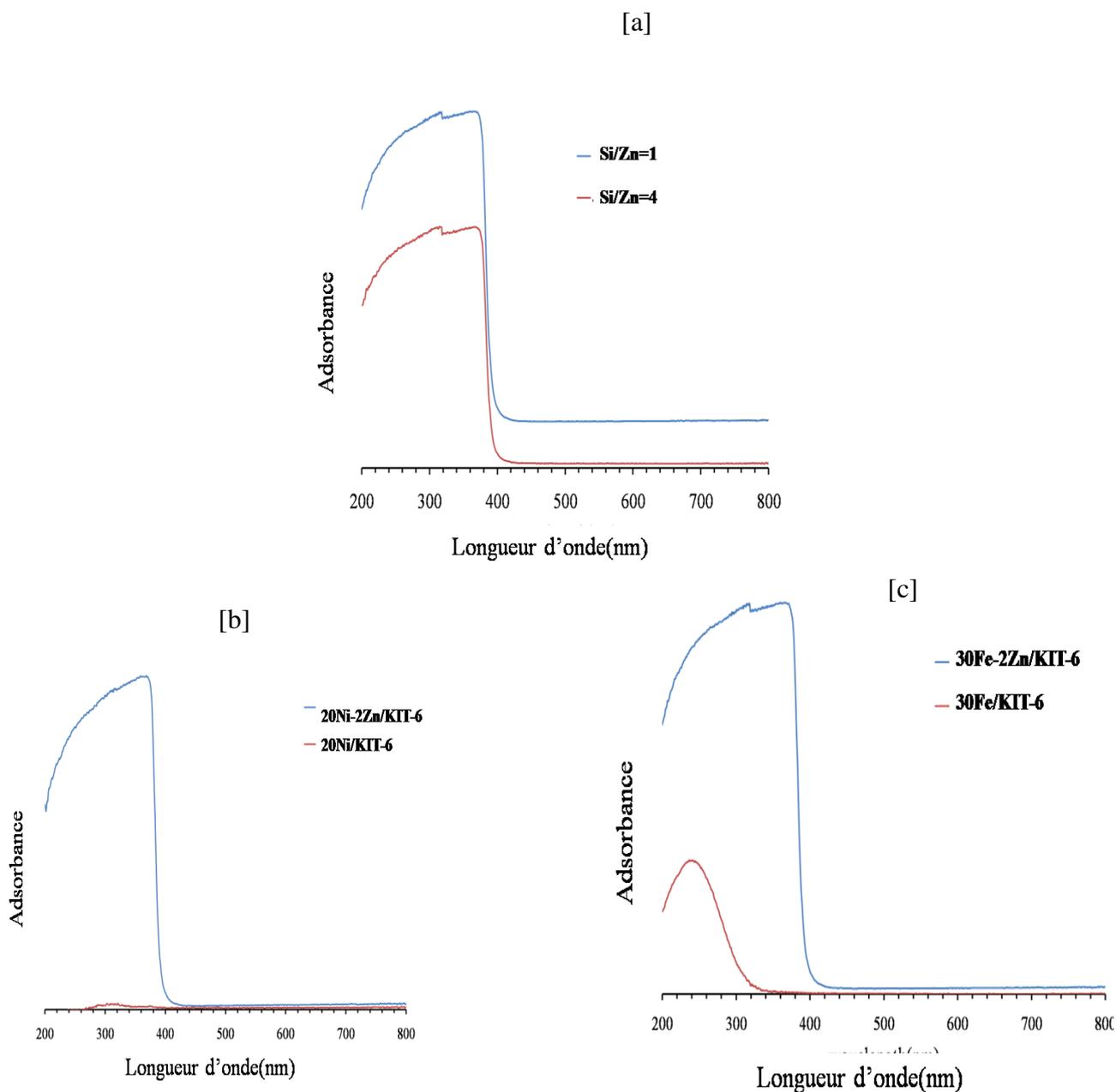


Fig.V.11. Diffractogrammes des rayons X des catalyseurs 20Ni/KIT-6 et 20Ni- 2Zn/KIT-6.

### V.6.2. Spectroscopie d'UV-Visible

La Figure V.12a présente les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs Zn/KIT-6 qui ont été préparés par voie solide-solide. Ces spectres d'absorption sont caractérisés par une large bande comprise entre 200-400 nm avec un maximum centré à 313 nm, quelle que soit la teneur de chargement de ZnO. La longueur d'onde correspondant à la limite de l'absorption fondamentale varie entre 300 et 400 nm [28, 29, 30, 31, 32, 33], elle est due à la présence de nanoparticules de ZnO avec une bonne cristallinité hexagonale, due à la largeur de la bande intrinsèque interdite qui a été attribuée à des transitions des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction. L'absorption de la lumière dans la région de longueur d'onde supérieure à 400 nm est causée par les défauts cristallins comme les joints de grains et les dislocations. Les spectres d'absorption d'UV-Vis pour les catalyseurs Fe-Zn/KIT-6 sont reportés dans la Figure V.12b. Le spectre d'absorption pour le catalyseur Fe/KIT-6 synthétisé par le procédé hydrothermale présente une large bande comprise entre 200-350 nm avec un maximum centré à 235nm. La bande à 235nm est attribuée à la formation de la liaison Fe-O-Si avec la présence des ions de  $Fe^{+3}$  en sites tétraédriques incorporés dans la matrice mésoporeuse KIT-6. Après le dépôt de ZnO par voie solide-solide, nous constatons clairement que le spectre d'absorption devient plus large (une bande comprise entre 200-400 nm) et plus intense. Cette bande d'absorption indique la présence de particules cristallines de ZnO sur le KIT-6. Les mêmes constats pour le catalyseur Ni/KIT-6 et Ni-

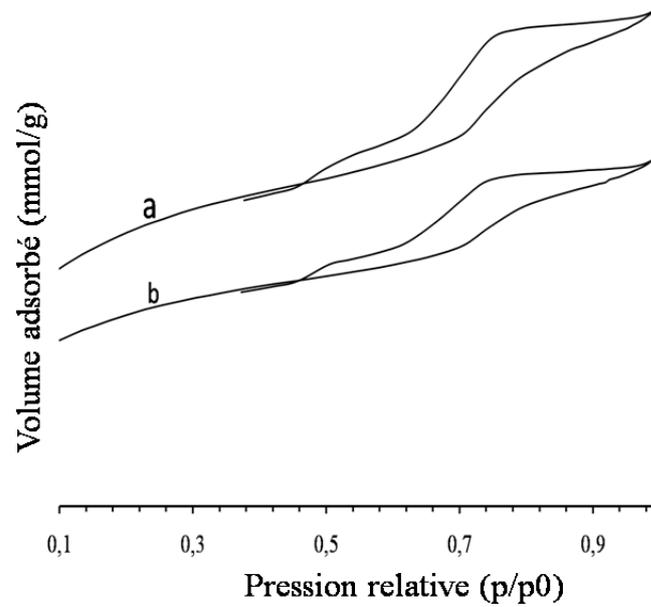
Zn/KIT-6 sont représentés dans la Figure V.12c. Le catalyseur Ni/KIT-6 présente une faible bande d'absorption à environ 244 nm. Cette bande d'absorption correspond à la transition des électrons des ions de  $Ni^{+2}$  en coordination octaédrique. Même observation après le dépôt ZnO. Une large bande avec une grande intensité qui caractérise la présence de ZnO sur le KIT-6.



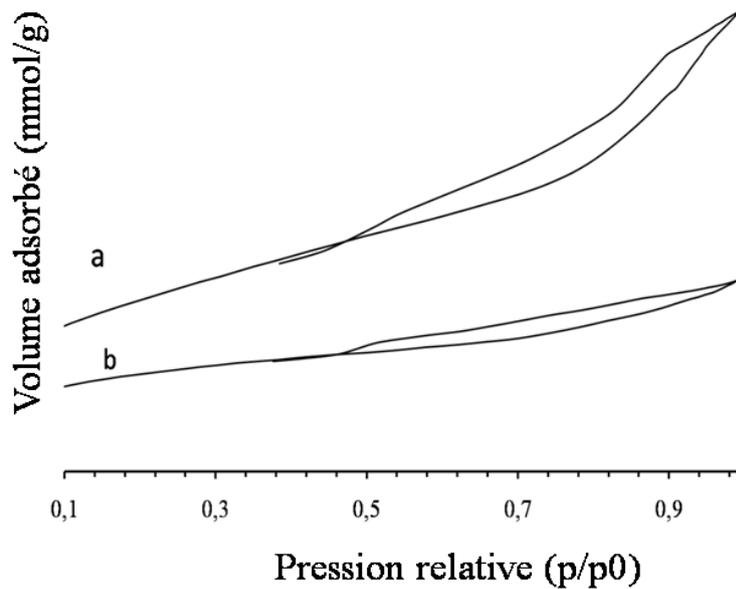
**Fig.V.12.** Spectres UV-Vis des catalyseurs bimétalliques Zn, Fe et Ni calcinés.

### V.6.3. Mesure d'adsorption-désorption d'azote

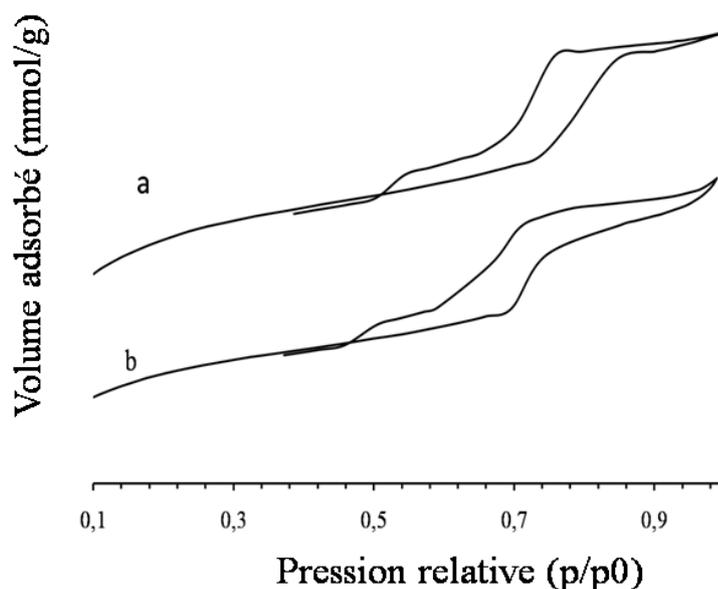
Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (-196°C), pour tous les catalyseurs Zn/KIT-6, Fe-Zn/KIT-6 et Ni-Zn/KIT-6, préparés par la méthode solide-solide, peuvent être classifiées comme étant des isothermes de type IV selon la classification IUPAC, caractéristique des matériaux mésoporeux. Les échantillons présentent une première condensation capillaire dans une gamme de pressions relatives  $p/p^0$  variant entre 0.5 - 1. La surface spécifique est mesurée selon la méthode BET. Le Tableau V.6 présente le récapitulatif des valeurs des surfaces spécifiques, des volumes des pores et les diamètres des pores. La Figure V.13, présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux catalyseurs Zn/KIT-6 avec les rapports Si/Zn = 1-4. La valeur de la surface spécifique ainsi le volume des pores diminue lorsque la teneur de chargement de Zn augmente. Nous constatons que la valeur de la surface spécifique BET diminue également, de 524 m<sup>2</sup>/g qui correspond au catalyseur avec le rapport Si/Zn=4 à 368 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur avec le rapport Si/Zn = 1. Ces résultats montrent que la surface spécifique BET diminue lorsque le rapport de Si/Zn diminue. Ceci est probablement dû à l'existence de particules de Zn sur la matrice mésoporeuse KIT-6 sous forme d'agrégats, en cohérence avec les résultats DRX. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux catalyseurs Fe-Zn/KIT-6 sont illustrées dans la Figure V.14. La valeur de la surface spécifique BET correspondant au catalyseur Fe-KIT-6 synthétisé par voie hydrothermale est de 886 m<sup>2</sup>/g et après le dépôt d'oxyde de zinc par la voie solide-solide, la surface spécifique du catalyseur Ni-Zn/KIT-6 décroît à 524 m<sup>2</sup>/g. Ces résultats indiquent que la surface initiale du support Fe-KIT-6 ainsi que le volume poreux diminuent après le dépôt l'oxyde de zinc ; une grande partie du métal est située sur la surface externe sous forme d'agrégats de ZnO (ces résultats sont confirmés par DRX et UV-Vis). La Figure V.15 présente les analyses d'adsorption-désorption des catalyseurs 30Ni-2Zn/KIT-6 et 30Ni/KIT-6. On observe que le zinc est localisé sur la surface externe du catalyseur. Ces résultats sont cohérents avec les résultats DRX et UV-Vis.



**Fig.V.13.** Isothermes d'adsorptions-désorption d'azote des catalyseurs a) 1Zn/KIT-6, b) 4Zn/KIT-6.



**Fig.V.14.** Isothermes d'adsorptions-désorption d'azote des catalyseurs a) 20Fe-2Zn /KIT-6, b) 20Fe/KIT-6.



**Fig.V.15.** Isothermes d'adsorptions-désorption d'azote à des catalyseurs a) 30Ni-2Zn/KIT-6 ; b) 30Ni/KIT-6

**Tableau V.6.** Caractéristiques texturales des catalyseurs Zn/KIT-6, Zn-Ni/KIT-6 et Zn-Fe/KIT-6.

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (nm)
1Zn/KIT-6	368	0,29	3,2
4Zn/KIT-6	524	0,42	3,2
30Fe-2Zn/KIT-6	477	0,42	3,5
30Fe/KIT-6	886	1,02	4,6
20Ni-2Zn/KIT-6	450	0,38	3,4
20Ni/KIT-6	711	0,51	2,9

## V.7. Catalyseurs bimétalliques Zn, Zn-Fe et Zn-Ni. Réactivité catalytique

### V.7.1. Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction

Le Tableau V.7 présente les résultats de la réactivité catalytique des catalyseurs bimétalliques Zn/KIT, Fe-Zn/KIT-6 et Ni-Zn/KIT-6. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs ont

été réduits pendant 4 h sous hydrogène à 350°C. Les catalyseurs ont été testés dans la conversion du MCP entre 200 et 500°C.

Les catalyseurs monométalliques Zn/KIT-6, avec rapport de Si/Zn = 1-4, présentent une faible activité catalytique. A basse température, ils sont presque inactifs car ils ne convertissent que seulement 0.1% du MCP. A haute température, le catalyseur 4Zn/KIT-6 est le plus actif, il présente une activité catalytique de 9% à 500°C alors que le catalyseur 1Zn/KIT-6 ne peut convertir que 6% de MCP dans les mêmes conditions.

Les catalyseurs à base de fer avec un rapport Si/Fe = 30 qui ont été étudiés dans le chapitre précédent, présentent une certaine activité catalytique dans la conversion du MCP. Ils arrivent à convertir 0.1% de MCP à 200°C. Après le dépôt de Zn, l'activité catalytique dans la conversion du MCP reste la même (0.1%), ce qui suggère que l'addition d'oxyde de zinc ne contribue pas à une synergie des sites actifs et dans ce cas n'améliore pas l'activité catalytique. À haute température, l'activité catalytique dans la conversion du MCP est de 34% à 500°C pour les catalyseurs monométalliques à base de fer. Après le dépôt de zinc, par voie solide-solide, la conversion du MCP est de 27%.

C'est identique pour le catalyseur Ni-Zn/KIT-6. Il présente une faible activité, de 29% à 500°C, mais celle du catalyseur monométallique à base de Ni, synthétisé par voie hydrothermale, présente une conversion de 55% du MCP à 500°C. En conséquence, nous pouvons conclure que l'addition de Zn sur le Fe-KIT-6 et le Ni-KIT-6, synthétisés par le procédé hydrothermale, masque les sites actifs du fer et du Ni responsables pour la conversion du MCP. Les catalyseurs monométalliques métalliques à base de fer et de nickel synthétisés par voie hydrothermale présentent un comportement catalytique plus important que les catalyseurs après le dépôt d'oxyde de zinc par la méthode solide-solide. Le zinc se localise sur les sites actifs des catalyseurs à base de Fe ou de Ni, ce résultat est intéressant car il montre à quel point l'environnement des sites actifs peut être perturbé par des ajouts d'autres métaux mais il faut garder en tête que cette perturbation peut être positive, c'est la synergie, ou négative, c'est l'empoisonnement.

## **V.7.2. Etude de l'évolution de la sélectivité catalytique en fonction de la température de réaction**

### **A. Sélectivité dans la réaction de craquage (Sc)**

L'évolution de la sélectivité pour la réaction de craquage (Sc) (Figure V.16), avec la formation du méthane, le C1, parmi les produits du craquage entre C1 et C5, sur les catalyseurs bimétalliques Fe-Zn/KIT-6 et Ni-Zn/KIT-6 synthétisés par la voie solide-solide, en fonction de la température de réaction, est illustrée dans la Figure V.16. Comme dans le cas d'autres catalyseurs,

l'augmentation de la température de réaction augmente également la sélectivité vers la réaction secondaire de dégradation craquage extensive. A basse température, 200°C, le catalyseur 1Zn/KIT-6 présente une sélectivité catalytique vers la réaction secondaire de craquage en proportion de 61% et le catalyseur 2Zn/KIT-6 présente une sélectivité vers la réaction de craquage de 71%. La sélectivité catalytique vers la réaction de craquage atteint 80% dès que la température augmente. La distribution des produits de craquage (C1-C5), montre que les catalyseurs Zn/KIT-6, Zn-Fe/KIT-6 et Ni-Zn/KIT-6 favorisent la formation de C1, et ce produit est majoritaire à basse et à haute température. Ces résultats suggèrent que les catalyseurs monométallique ou bimétallique, à base de Zn, Fe et Ni, favorisent la réaction de déméthylation successive quelle que soit la température de réaction.

### **B. Sélectivité dans la réaction d'ouverture (So)**

La Figure V.16 montre les valeurs de la sélectivité vers la réaction de base qui est celle d'ouverture de cycle du MCP. Nous remarquons que l'augmentation de la température de réaction conduit à la diminution des valeurs de la sélectivité envers la réaction d'ouverture de cycle du MCP. A basse température, le catalyseur 1Zn/KIT-6 est plus sélectif (38%) vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP par rapport au catalyseur 4Zn/KIT-6. En augmentant la température de réaction, la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle est diminuée jusqu'à 0.1% à 500°C. Le catalyseur 30Fe-KIT-6, synthétisé par voie hydrothermale, présente une sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle en proportion de 34% à 200°C. Après le dépôt de zinc la sélectivité est de 37%. Même observation pour le catalyseur Ni-KIT-6 obtenu par voie hydrothermale. Il présente une sélectivité pour la réaction d'ouverture de cycle de MCP de 17% et après le dépôt d'oxyde de Zn, le catalyseur devient plus sélectif vers la réaction de la réaction d'ouverture de cycle, ayant une sélectivité de 28%. Ce résultat confirme ce que nous avons noté ci-dessus. Le zinc bloque en premier les sites les plus actifs ce qui conduit à inhiber partiellement les sites de craquage, ce que nous voyons très bien ici.

Par contre, dès que la température augmente la sélectivité vers la réaction d'ouverture décroît jusqu'à 0.07%. Ces résultats montrent que le Zn n'est pas vraiment actif dans la réaction de conversion de cycle du MCP, mais il gouverne et induit la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle.

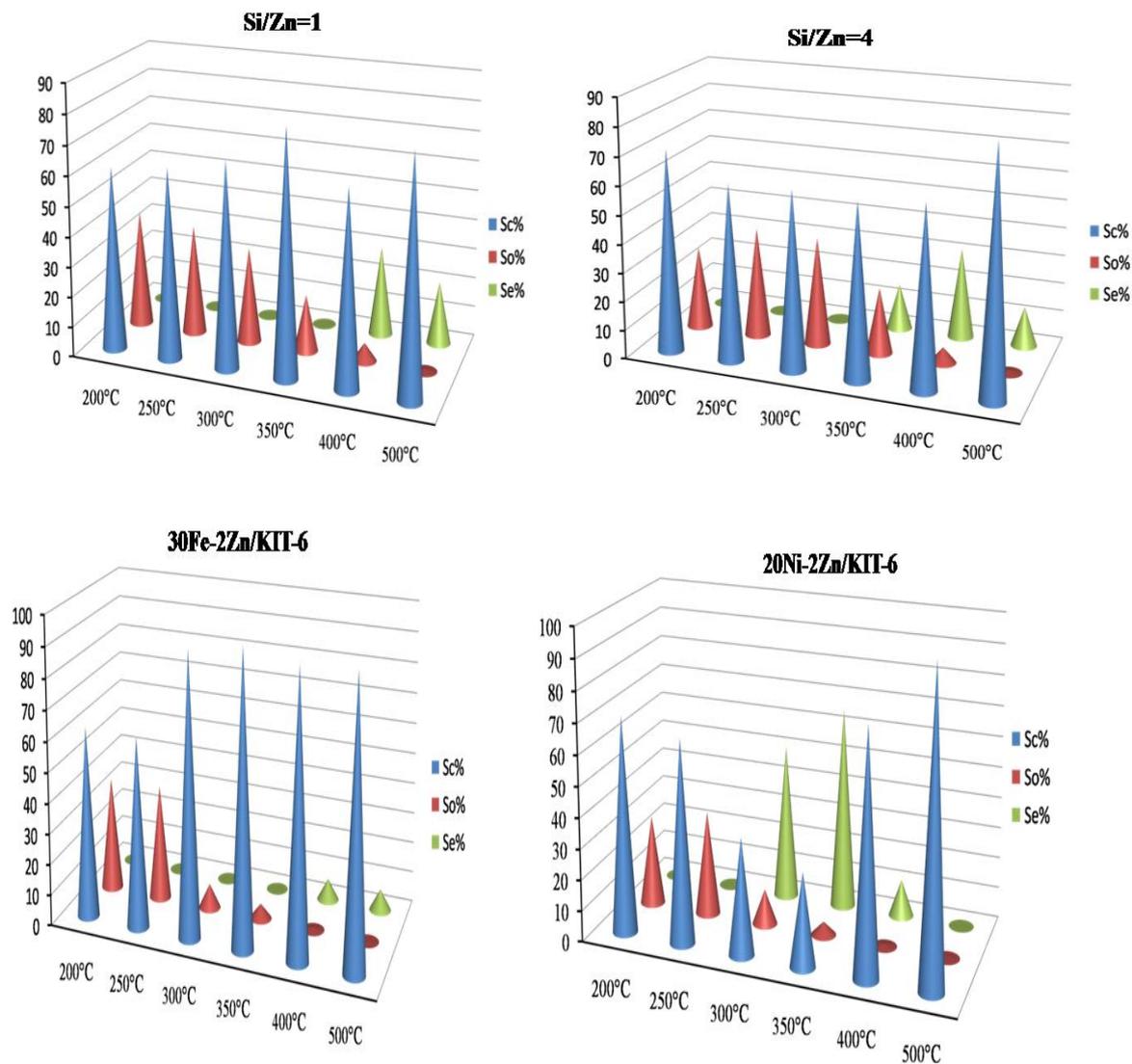
**C. Sélectivité dans la réaction d'élargissement (Se)**

La Figure V.16 présente la sélectivité pour la réaction d'élargissement de cycle (avec la formation de benzène) sur les catalyseurs monométalliques à base de Zn/KIT-6 et les catalyseurs bimétalliques Zn-Fe/KIT-6 et Zn-Ni/KIT-6. A basse température, tous les catalyseurs sont inactifs vers la réaction d'élargissement. Cette sélectivité est obtenue pour tous les catalyseurs à 300°C. Le catalyseur Zn-Ni/KIT-6 est le plus sélectif pour la réaction d'élargissement (51%), puis cette sélectivité diminue avec l'augmentation de la température.

**Tableau V.7.** Activité et sélectivité catalytiques en fonction de la température de réaction.

Sample	T (°C)	TOF (s <sup>-1</sup> )·10 <sup>-5</sup>	$\alpha_T$ (%)	S <sub>RO</sub> (%)	S <sub>C(CI)</sub> (%)	S <sub>RE, Bz</sub> (%)	Ea kcal/mol	A (s <sup>-1</sup> )
<b>Fe-Zn-KIT-6</b>								
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Fe</sub>=30)</i>								
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Zn</sub>=2)</i>	200	0,01	0,09	37,40	62,50	0		
Rim045	250	0,01	0,10	37,92	62,08	0	24,5	3,5·10 <sup>2</sup>
	300	0,06	0,38	7,94	92,06	0		
	350	0,1	0,50	4,89	95,40	0		
	400	0,5	3,19	0,96	91,97	7		
	500	4,6	27,33	0,25	92,90	7		
<b>Ni-Zn-KIT-6</b>								
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Zn</sub>=2)</i>								
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Ni</sub>=20)</i>	200	0,01	0,09	29,53	70,4	0		
Rim046	250	0,01	0,10	34	66	0	23	2·10 <sup>2</sup>
	300	0,04	0,25	11,42	37,61	51		
	350	0,1	0,74	4,29	30,1	66		
	400	0,8	5,09	0,85	78,09	12		
	500	4,9	29,82	0,33	99,29	0		
<b>Zn-KIT-6</b>								
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Zn</sub>=1)</i>								
	200	0,01	0,1	38,86	61,14	0		
	250	0,01	0,09	36,57	63,43	0	19	1,5
	300	0,01	0,1	31,87	68,13	0		
	350	0,01	0,16	18,88	81,12	0		
	400	0,08	0,74	5,97	64,65	30		
	500	0,8	6,84	0,84	78,19	21		
<b>Zn-KIT-6</b>								
<i>(n<sub>Si</sub>/n<sub>Zn</sub>=4)</i>								
	200	0,02	0,08	28,99	71,01	0		
	250	0,03	0,1	38,59	61,41	0	20,5	13,5
	300	0,03	0,1	37,99	62,01	0		
	350	0,05	0,16	23,09	60,59	16		
	400	0,2	0,69	5,37	62,83	32		
	500	2,8	9,01	0,88	84,68	14		

TOF : « Turn Over frequency » en  $s^{-1}$ ; conversion totale ( $\alpha_T$  %); sélectivités pour les réactions de craquage ( $S_c$  %), d'élargissement de cycle ( $S_{RE}$  %), d'ouverture de cycle ( $S_{RO}$  %); L'énergie apparente d'activation  $E_a$  en kcal/mol; Le facteur pré-exponentiel  $A$  ( $s^{-1}$ )



**Fig.V.16.** Résultats expérimentaux. -sélectivités dans les réactions secondaires de craquage ( $S_c$  %), dans l'élargissement de cycle ( $S_E$  %) et dans la réaction principale d'ouverture de cycle ( $S_o$  %).

## Conclusions partielles

Ces systèmes catalytiques bimétalliques, préparés selon des voies de chimie douce, par l'auto assemblage moléculaire, présentent des comportements catalytiques très nouveaux en ce qui concerne la réactivité catalytique dans la conversion de MCP. Tout d'abord ces catalyseurs ont des surfaces spécifiques très élevées, supérieures ou égales à 785 m<sup>2</sup>/g et ils restent stables au cours des expériences catalytiques jusqu'à 500°C. Nous remarquons tout de suite que les systèmes Fe-Ni présentent de très importantes propriétés de craquage dès 200°C, ce qui n'est pas si habituelle car à cette température une majorité de catalyseurs est inactive. Ce mode de préparation a exalté l'activité catalytique de craquage extensif ; ce qui signifie que la chaleur d'adsorption du réactif est importante au niveau des sites actifs et qu'après une simple rupture Carbone-Carbone les produits formés ne se désorbent pas mais restent adsorbés à la surface et continuent à être dégradés jusqu'à la formation du méthane ; étape ultime. De plus des systèmes catalytiques Fe-Ni sont très réactifs dès 75°C ce qui est prodigieux et des conversions entre 23 et 80 % sont observées. Cette découverte est à breveter car ces catalyseurs sont très réactifs (en comparaison avec les métaux nobles Pt, Ir etc) il y a la présence ici d'un très important effet de synergie entre les deux métaux (Fe-Ni). Un autre point a été montré. Le nickel est un excellent catalyseur de craquage, mais dès que l'on ajoute du zinc cette propriété diminue. Ces travaux montrent très bien que les atomes de zinc (les ions lors de la préparation des catalyseurs) viennent se fixer là où la réactivité du nickel est la plus forte, c'est-à-dire là où la chaleur d'adsorption est la plus élevée c'est là où la densité de sites de défauts est la plus dense.

**Références bibliographiques**

- [1] R. Huang, H. Yan, L. Li, D. Deng, Y. Shu, Q. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 264-271.
- [2] D. Liu, X.Y. Quek, W.N.E. Cheo, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang, *Journal of Catalysis* 266 (2009) 380-390.
- [3] S.A. El-Safty, Y. Kiyozumi, T. Hanaoka, F. Mizukami. *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (2008) 169-179
- [4] J. Jia, Y. Wang, E. Tanabe, T. Shishido, K. Takehira, *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 283-289.
- [5] W.S. Xia, Y.H. Hou, G. Chang, W.Z. Weng, G.B. Han, H.L. Wan, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 8343-8353.
- [6] J.W. Leea, T. Ahna, J.H. Kima, J.M. Kob, J.D. Kima, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4849-4857
- [7] B. Cheng, Y. Le, W. Cai, J.Yu. *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 889-897
- [8] Z. Zhu, N. Wei, H. Liu, Z. He. *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 422-426
- [9] J. Newnham, K. Mantri, M.H. Amin, J. Tardio, S. K. Bhargava, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 1454-1464.
- [10] X. Yan, Y. Liu, B. Zhao, Z. Wang, Y. Wang, C-J. Liu, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 2283-2291.
- [11] D. Liu, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang, *Applied Catalysis A: General* 358 (2009) 110-118.
- [12] A. Boulaoued, I. Fechete, B. Donnio, M. Bernard, P. Turek, F. Garin, *Microporous and Mesoporous Materials* 155 (2012) 131-142.
- [13] S. Haddoum, I. Fechete, B. Donnio, F. Garin, D. Lutic, C.E. Chitour, *Catalysis Communications* 27 (2012) 141-147.
- [14] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramirez, *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 29-40.
- [15] K. Jaroszevska, M. Lewandowski, J.R. Grzechowiaka, B. Szyja. *Catalysis Today* 176 (2011) 202-207.
- [16] Y. Wang, L. Wang, N. Gan, Z.Y. Lim, C. Wu, J. Peng, W.G. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 10971-10999.
- [17] V. Sundaramurthy, I. Eswaramoorthi, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 560-568.
- [18] K. Niu, D. Shi, W. Dong, M.Chen, Z.Ni, *Journal of Colloid and Interface Science* 362 (2011) 74-80
- [19] W. Wang, M. Song, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1737-1744.
- [20] J.S. Jung, W.S. Chae, R.A. McIntyre, C.T. Seip, J.B. Wiley Charles, *PII S0025-5408 (99) 00146-4*.
- [21] J. Jia, Y. Wang, E. Tanabe, T. Shishido, K. Takehira, *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 283-289.
- [22] S. Benramache, A. Rahal, B. Benhaoua, *Optik* 125 (2014) 663-666.
- [23] A. Gahtar, A. Rahal, B. Benhaoua, S. Benramache, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. Volume 125, Issue 14, July 2014, Pages 3674-3678.
- [24] L.C. Nehru, V. Swaminathan, C. Sanjeeviraja, *Powder Technology* 226 (2012) 29-33.
- [25] M. Sabbaghan, A. Ghalaei. *Journal of Molecular Liquids* 193 (2014) 116-122.
- [26] M. Akermi, N. Sakly, R.B. Chaabane, H. BenOuada, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 807-817.
- [27] P. Ramu, P.M. Anbarasan, R. Ramesh, S. Aravindan, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Z. Yaakob, *Materials Letters* 122 (2014) 230-233.
- [28] B. Chain, X. Wang, S. Cheng, H. Zhou, F. Zhang, *Ceramics International* 40 (2014) 429-435.
- [29] M. Rezapourn, N. Talebian, *Ceramics International* 40(2014) 3453-3460.

- [30] Y. Zhoun, C. Liu, X. Zhong, H. Wu, M. Li, L.Wang, *Ceramics International ACS Nano*, 2012, 6 (1), pp 656–661
- [31] N. Kiomarsipourn, R. Razavi, *Ceramics International*. Volume 41, Issue 5, Part B, June 2015, Pages 6999–7009
- [32] S. Hernández, V. Cauda, D. Hidalgo, V. Farías Rivera, D. Manfredi, A. Chiodoni, F.C. Pirri. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 615, December 2014, Pages S530–S537.
- [33] H. Zhai, L. Wanga, D. Han, H. Wanga, J. Wang, X.Yan Liu, X. Lin, X.Y. Li , M. Gao, J.H. Yang, *Journal of Alloys and Compounds* 600 (2014) 146-150.

# **Conclusion générale**

### **Conclusion générale**

Ce présent travail se rapporte à l'étude des catalyseurs à base des oxyde des métaux des transition supportés sur la matrice mésoporeuse silices Ia3d cubique KIT-6, et à leur réactivité catalytique dans la réaction de conversion de cycle de MCP, cette étude nous a permis de développer des condition de préparation.

Le principal but de cette thèse était la mise au point d'un catalyseur actif pour les réactions d'isomérisation des hydrocarbures en C6 et capable d'ouvrir les hydrocarbures cycliques sans promotion par un métal noble. L'intérêt pour ces oxydes vient de donner aisément des ions simples, avec une grande variété d'états d'oxydation et leur capacité à remplacer les catalyseurs à base des métaux noble. Les catalyseurs ont été préparés par deux méthodes de préparation selon la voie directe et la voie mécanique. Les solides obtenus ont été caractérisés par des nombreuses techniques physico-chimiques d'analyse puis teste dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP. L'étude des paramètres de synthèse nous a permis de comprendre l'influence de chaque paramètre étudié. Les analyses texturales et structurales effectuées sur l'ensemble des catalyseurs, ont conduit aux principales observations suivantes:

Les résultats des diffractions des rayons X obtenus à partir des catalyseurs monmétalliques Fe/KIT-6 et Ni/KIT-6 et bimétalliques Fe-Ni/KIT-6, avec différent rapport molaire de Si/Fe et Si/Ni, synthétisés selon la voie hydrothermale suivant un mécanisme d'autoassemblage moléculaire, en milieu acide et basique, sont montrés l'absence des pics correspondant aux ions Fe, Ni et Fe-Ni pour quelles que soient les conditions opératoires utilisés. D'après ces résultats nous pensons que :soit la quantité de métal introduite est trop faible, soit le métal est hautement dispersé, de façon homogène sur le support et Soit les ions est localisé à l'intérieur de la matrice de silice KIT-6. Par contre selon la méthode mécanique, la phase cristalline d'oxyde de Nickel en état d'oxydation +2 dont la structure cubique à face centré et la structure hexagonal de ZnO Wurtzite a été montrés par l'analyse des diffractions des rayons X.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K, pour tous les catalyseurs étudiés qui ont été préparés par la méthode hydrothermale selon nos conditions de synthèse et la méthode mécanique, présentent des hystérésis d'adsorption désorption. Elles peuvent être classées comme étant des isothermes de type IV selon la classification IUPAC, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. La structure et la texture des catalyseurs dépendent aux changements dans les méthodes des préparations. L'augmentation de la durée

## *Conclusion générale*

---

de la cristallisation conduit à l'obtention de larges pores et l'augmentation de la température de cristallisation semble favoriser la diminution de la surface spécifique en raison de la décomposition du surfactant. Ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation, la structure inorganique devient alors plus condensé, plus dense, et on observe une diminution de l'épaisseur des parois engendrant une augmentation du diamètre des pores. L'augmentation de la teneur en métal pour les catalyseurs avec différents rapports conduit à la diminution de la surface spécifique ainsi que du volume poreux et du diamètre de pore. Ceci est probablement dû à l'incorporation de la phase active à l'intérieur des mésopores de KIT-6.

L'analyse des produits formés dans la réaction de conversion du méthylcyclopentane en présence des catalyseurs monométalliques à base de fer supportés sur la charpente KIT-6 synthétisés selon différents modes opératoires avec différentes teneurs en fer, montre que le n-hexane est le seul produit en C<sub>6</sub> obtenu parmi les produits d'ouverture du cycle du MCP et que le C<sub>1</sub> est le produit dominant parmi les produits secondaires de craquage. Ceci a été observé dans un large domaine de températures. Le benzène est le seul produit formé à haute température parmi les produits d'élargissement de cycle. L'augmentation de la température de réaction favorise l'augmentation de l'activité catalytique dans tous les catalyseurs étudiés.

La présence des ions isolés Fe<sup>+3</sup>, en coordination tétraédrique, crée des sites actifs qui ont la puissance de rompre la liaison endocyclique Carbone-Carbone dans la position de Carbone secondaire –Carbone tertiaire qui va conduire à la formation de n-hexane. Donc la formation de nH est dépendante de l'existence des espèces d'ions isolés de fer en coordination tétraédrique incorporés dans le cadre de KIT-6 et indépendante de la méthode de préparation et de la nature du support. Il ressort des performances observées que tous les catalyseurs, quel que soit le procédé de la synthèse, sont 'sélectifs' pour l'ouverture de cycle du MCP. La réaction de craquage dépend fortement de la conversion. Sur les métaux, pour obtenir du craquage extensif nous devons travailler à des conversions  $\alpha > 30\%$  alors qu'avec nos catalyseurs, même à faible conversion, nous obtenons du craquage extensif. Ceci est dû à la forte affinité du fer pour le carbone. A basse température, aucune trace de produits de la réaction d'agrandissement de cycle n'est obtenue sur les catalyseurs de Fe/KIT-6. Ces catalyseurs n'ont pas une sélectivité vers la réaction d'agrandissement de cycle. Ce qui sous-entend que ces catalyseurs ne présentent pas une forte acidité. Dès la température augmente, le produit d'élargissement benzène apparaît (réaction de déshydrogénation). C'est thermodynamique.

## *Conclusion générale*

---

L'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la teneur de fer dans la charpente KIT-6. L'addition de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ne conduit à aucune variation sur la performance catalytique en termes de la sélectivité. Les catalyseurs préparés selon la voie hydrothermale à partir de précurseur d'acétylacétonate de fer, avec un rapport  $\text{Fe}/\text{Si} = 20$  (2.5%) présentent des activités supérieures à celles des mêmes catalyseurs préparés à partir des nitrate et chlorure de fer correspondants. Ceci peut s'expliquer par la force d'interaction entre la phase active et le support qui conduirait à une grande surface spécifique et à une pénétration plus profonde du précurseur dans les pores du support créant ainsi plus de sites actifs. Une surface spécifique élevée favorise les rencontres avec les réactifs, d'où un grand nombre de sites réactionnels présents. Ainsi, les particules de fer de taille suffisamment petite, monodispersées et stables, ont une bonne efficacité catalytique. L'activité catalytique, pour les catalyseurs synthétisés par la voie de greffage, est plus importante que pour ceux synthétisés par la voie hydrothermale. Cette augmentation peut être liée au contact direct de la phase active et le support et aussi à la présence de Fe dans la coordination octaédrique sur la surface extérieure du catalyseur. La sélectivité catalytique vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP des catalyseurs synthétisés par le procédé de greffage est plus faible que celle des catalyseurs synthétisés par le procédé hydrothermale. Ceci peut s'expliquer par la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique et situé sur la surface. La sélectivité catalytique, dans la réaction de craquage avec la formation de produit (C1-C5), est dominante pour ce catalyseur qui a été préparé par greffage. Ces résultats montrent que la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique avec la présence des oligomères d'espèces ferrique sur la surface du support exaltent la réaction de craquage liée aux processus répétitifs de la rupture des liaisons de Carbone-Carbone.

En conséquence, l'activité catalytique sur nos catalyseurs de Fe/KIT-6 synthétisés dans les différents modes opératoires, présente une faible conversion dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP à basse température par rapport aux catalyseurs à base de métaux nobles, et nos résultats sont comparables avec ceux obtenus précédemment avec les catalyseurs à base de Fer.

Les différentes conditions opératoires utilisées pour les catalyseurs Fe/KIT-6 synthétisés par la voie directe influent sur l'activité catalytique ; comme la température du vieillissement, la durée de la cristallisation, l'ordre de l'addition de précurseur de phase active et silicique ainsi que la durée de l'addition entre eux et le rapport de Si/Fe. Ces résultats suggèrent que l'activité catalytique dépend des propriétés inhérentes des méthodes de préparation et de

## *Conclusion générale*

---

l'insertion des ions  $\text{Fe}^{+3}$  dans la structure mésoporeuse de KIT-6. Ces propriétés sont très fortement dépendantes de la densité de sites actifs dans la matrice mésoporeuse.

La présence d'un effet de compensation dans nos expériences pour la même réaction, sur des catalyseurs différents. Nous avons une relation linéaire entre  $A(\text{s}^{-1})$  et  $E$  (kcal/mole) soit  $\ln A = aE + b$ . les faibles valeurs obtenues pour  $A(\text{s}^{-1})$  car les forces d'adsorption de l'hydrocarbure sur le fer sont importantes puisque ce métal peut former des carbures.

La distribution des produits de réaction de conversion du MCP sur les catalyseurs à base de Ni, présentent les trois isomères de la réaction d'ouverture de cycle, 2MP, 3MP et n-H avec la formation majoritaire le produit de nH et en faible quantité les produits de 2MP et 3MP, ainsi les produit des réactions secondaires : C1-C5 pour la réaction de craquage avec la formayion majoritaire de méthane (C1) et Benzène comme de produits de la réaction d'élargissement de cycle. L'activité catalytique et la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle augmentent avec l'augmentation de la teneur en Ni dans la charpente silicique KIT-6. L'augmentation de la température de vieillissement conduit à l'augmentation de la sélectivité vers la réaction d'ouverture.

L'activité catalytique la sélectivité en ouverture de cycle pour les catalyseurs synthèses avec le précurseur sulfate de Ni est moins important que celles catalyseurs synthétisés avec le précurseur chlorure de Ni. Cette faible activité due probablement à une faible densité de sites actifs accessibles aux molécules du MCP sur la surface de catalyseur.

Les catalyseurs mésoporeux à base de nickel, synthétisés par la voie hydrothermale, présente un maximum de la sélectivité vers la réaction d'ouverture de cycle du MCP de proportion de 48% avec la formation les trois isomères nH comme produit majoritaire et le 2MP et le 3MP sont minoritaires. Les catalyseurs sont favorables à la réaction d'ouverture de cycle de MCP par un mécanisme non-sélectif (avec la formation de 2MP, 3MP, nH). Ces résultats montrent que le catalyseur présente des sites d'une aptitude pour la rupture CII-CII et CII-CIII. La réaction est préférée le mode de dicarbène que la rupture des liaisons C-C à la position secondaire-secondaire, impliquant la formation de liaisons  $\sigma\text{C-M}$  ou d'oléfines  $\pi$ -adsorbées. Ce mécanisme permet d'expliquer l'hydrogénolyse non sélective. L'ouverture sélective du méthylcyclopentane avec la formation de n-H fait quant à elle intervenir des complexes 1,2-dicarbènes liés à plusieurs atomes métalliques perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, l'encombrement stérique explique l'inhibition de la rupture de liaisons C-C tertiaire-secondaire. Cependant, dans certains cas, un groupement alkyl exocyclique peut

## *Conclusion générale*

---

participer à la formation d'un intermédiaire metallocyclobutane conduisant ainsi à la rupture sélective d'une liaison C-C tertiaire-tertiaire ou tertiaire secondaire. Les catalyseurs à base de Ni présentent un comportement similaire et meilleur dans certaines situations (à 75°C) avec les catalyseurs à base de platine.

Les systèmes bimétalliques Fe-Ni peuvent améliorer la réactivité catalytique, le teneur de chargement de métal de transition et la texture du support (surface spécifique et la porosité de pores) dirige l'évolution de l'activité catalytique dans la réaction de la conversion de cycle du MCP.

Le catalyseur bimétallique Fe-Ni/KIT-6 synthétisé par voie directe favorise la réaction déméthylation à haute température, le pourcentage en produit C1 est le plus important parmi les produits, devient majoritaire. La réaction d'ouverture de cycle a lieu selon un mécanisme non sélectif (nH, 2MP et 3MP) avec la formation de 2MP et 3MP comme produit majoritaire et le nH minoritaire. Les systèmes catalytiques bimétalliques, préparés selon l'auto assemblage moléculaire, présentent des comportements catalytiques très nouveaux en ce qui concerne la réactivité catalytique dans la conversion de MCP. Nous remarquons tout de suite que les systèmes Fe-Ni présentent de très importantes propriétés de craquage dès 200°C, ce qui n'est pas si habituelle car à cette température une majorité de catalyseurs est inactive. Ce mode de préparation a exalté l'activité catalytique de craquage extensif ; ce qui signifie que la chaleur d'adsorption du réactif est importante au niveau des sites actifs et qu'après une simple rupture Carbone-Carbone les produits formés ne se désorbent pas mais restent adsorbés à la surface et continuent à être dégradés jusqu'à la formation du méthane.

L'absence des sites actifs avec une forte acidité explique l'absence la sélectivité vers la réaction d'agrandissement à basse température, dès la température augmente, réaction de déshydrogénation apparaît. C'est thermodynamique.

Les systèmes catalytiques Fe-Ni sont très réactifs dès 75°C ce qui est prodigieux et des conversions entre 23 et 80 % sont observées. Cette découverte est à breveter car ces catalyseurs sont très réactifs (en comparaison avec les métaux nobles Pt, Ir etc) il y a la présence ici d'un très important effet de synergie entre les deux métaux (Fe-Ni). Un autre point a été montré.

Les catalyseurs bimétalliques synthétisés par la méthode solide-solide présentent un comportement catalytique plus important que les catalyseurs bimétallique à base de fer et de

## *Conclusion générale*

---

nickel synthétisé par voie hydrothermale et pareil pour les catalyseurs monométalliques à base de fer et le catalyseur à base de nickel. C'est résultat montrent que le nombre des sites actifs de Nickel sur le support KIT-6 soit supérieur au nombre de sites actifs du fer accessible aux molécules de MCP. Dans ce cas la nature intrinsèque, la localisation du métal, le teneur de chargement de fer et la méthode de la préparation dirigent l'évolution de l'activité catalytique dans la conversion du MCP.

A la vue de ces résultats, les catalyseurs monométalliques à base de Zn dans la structure hexagonal de ZnO Wurtzite, supporté sur la charpente KIT-6 synthétisé par voie mécanique, avec un rapport de Si/Zn=1-4 présentent une faible activité catalytique à base température, presque sont inactive. L'addition de Zn sur le support Fe/KIT-6 et Ni/KIT-6 synthétisé par le procédé hydrothermale, soit empêchée les sites actifs du fer et de Ni accessible aux molécules de MCP. Les catalyseurs monométalliques métalliques à base de fer et de nickel synthétisé par voie hydrothermale présentent un comportement catalytique plus important que les catalyseurs après le dépôt d'oxyde de Zn par la méthode solide-solide. L'oxyde de Zinc est inactif dans la réaction de MCP et la localisation des ions de Zinc Wurtzite hexagonale sur la surface extérieur de catalyseur donne une faible activité catalytique et ploquer les sites actifs des métaux de transition Fe et Ni. ces résultats montrent que la nature intrinsèque, la localisation du métal, le teneur de chargement de Zn dirigent l'évolution de l'activité catalytique dans la conversion du MCP.

Le nickel est un excellent catalyseur de craquage, mais dès que l'on ajoute du zinc cette propriété diminue. Ces travaux montrent très bien que les atomes de zinc (les ions lors de la préparation des catalyseurs) viennent se fixer là où la réactivité du nickel est la plus forte, c'est-à-dire là où la chaleur d'adsorption est la plus élevée c'est là où la densité de sites de défauts est la plus dense

Dans notre travail sur des nouveaux catalyseurs mésoporeux à base des oxydes (Fe, Ni et Zn), peuvent être considérés comme des substituant potentiels et une réelle alternative aux métaux nobles dans le but d'améliorer la qualité des carburants. En ouvrant ainsi une nouvelle voie pour l'industrie pétrolière en concordance avec la législation économique et environnementale.