

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté : Mathématiques et de L'informatique et des Sciences de la matière
Département : Sciences de la matière

THÈSE DE DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

Option

Chimie Physique et Analytique, Chimie Appliquée

Présentée par

ZADAM Besma

THÈME

Synthèse de catalyseurs de type ruthénium (Ru) et iridium (Ir) supportés sur les matériaux nanostructurés. Application dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide

Soutenue le :

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr SERIDI Achour	Pr. Univ. 8 Mai 1945. Guelma	Président
Mme EL BERRICHI Fatima Zohra	Pr. Univ. 8 Mai 1945. Guelma	Encadreur
Mme BELGHICHE Robila	Pr. Univ. Badji Mokhtar Annaba	Examineur
Mr LAUNEY Franck	Pr. Univ. de Sorbonne. Paris. France	Examineur
Mme CHETTIBI Sabah.	Pr. Univ. de 8 Mai 1945. Guelma	Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicaces

*Je dédie ce travail à mon mari pour sa patience et son amour qui m'ont toujours
laissée libre de mes choix, fait confiance et encouragée*

A Mes enfants, Maram, Sérine, Mélina.

A Mes parents qui m'ont toujours soutenue pendant au long de mes études.

A Mes frères, ma sœur.

A toute ma Famille.

Et à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie appliquée à l'université de Guelma en Algérie et au laboratoire de réactivité de surface à l'université de Sorbonne à Paris en France.

*En tout premier lieu, je tiens à remercier Mme **El-BERRICHI Fatima Zohra** pour m'avoir permis de réaliser cette thèse de doctorat sous sa direction, pour sa disponibilité, sa générosité et le partage de ses connaissances. Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans ses conseils, ses encouragements, ses corrections et son soutien incontestable.*

*Je tiens à remercier le défunt le Professeur **M. ABDAOUI** et le Professeur **R. MERDES** pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire de chimie d'application.*

*Mes remerciements les plus vifs à **Franck LAUNEY**, Professeur à l'université de la Sorbonne et pour tout ce qu'il m'a apporté durant mon séjour au laboratoire de réactivité de surface; son intérêt et son soutien envers ce travail et surtout la confiance qu'il m'a manifestée pendant ma formation au laboratoire.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur **SERIDI Achour**, professeur à l'université de Guelma pour avoir accepté de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Merci aux membres du jury: Mme **BELGHICHE Robila**, Professeur de l'université Badji Mokhtar d'Annaba et Professeur **CHETTIBI Sabah**, Professeur à l'université 8 Mai 1945 de Guelma qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail*

*Je suis très reconnaissante à **Diaa OBAID** du laboratoire de Réactivité de Surface LRS à l'université de Sorbonne pour son aide et ses conseils. Je le remercie également pour son soutien durant ma présence en formation au laboratoire.*

*Je voudrais remercier particulièrement l'ensemble des personnes des services communs d'analyse : Mme **Patricia BEAUNIER** et Mme **Asma MAYOUFI** ainsi **Dr Christophe METHIVIER** pour la réalisation de l'analyse XPS et l'analyse des données.*

*Je remercie vivement mes collègues du laboratoire LCA : **Messaouda MOHAMDI, Khaoula BEKKAR** et **Soumia ZEN** pour leur soutien et leur aide, ainsi que pour leur fidèle amitié.*

*Que Mme **Assia BOULTIF** ingénieure au laboratoire LCA trouve ici mes vifs remerciements pour son aide et ses encouragements durant ce travail.*

Je n'oublierai pas mon mari et mes amis, mes proches et ma Famille pour leurs encouragements au cours de toutes ces années. Merci pour avoir su me divertir et me soutenir jusqu'au bout.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenues au cours de mes études

Sommaire

Table des matières

Dédicaces

Remerciements

Sommaire	i
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Introduction générale	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Partie 1 : Préparation de nanoparticules métalliques	6
I.1 Introduction.....	6
I.2 Les nanoparticules métalliques	7
I.2.1 Généralités.....	7
I.2.2 Différents types de nanoparticules	8
<i>I.2.2.1 Agrégats</i>	8
<i>I.2.2.2 Micelles</i>	8
<i>I.2.2.3 Nanoparticules polymériques</i>	9
<i>I.2.2.4 Nanoparticules lipidiques</i>	9
<i>I.2.2.5 Nanoparticules inorganiques</i>	9
<i>I.2.2.6 Films</i>	9
I.2.3 Synthèse de nanoparticules	9
I.2.4 Nanoparticules de ruthénium et d'iridium	10
<i>I.2.4.1 Nanoparticules de ruthénium (Ru)</i>	10
<i>I.2.4.2 Les nanoparticules d'iridium (Ir)</i>	14
Partie 2 : Préparation des supports nanoporeux	16
I.1 Introduction.....	16
I.2 Les matériaux microporeux (les zéolithes).....	17
I.2.1 Généralités.....	17
I.2.2 Composition et propriétés des zéolithes.....	20
I.2.3 Acidité	20

Sommaire

I.2.4 Adsorption, tamis moléculaire	21
I.2.5. Echange d'ions	22
I.2.6 Zéolithe MFI	22
<i>I.2.6.1 Définition</i>	22
<i>I.2.6.2 Méthodes de synthèse des zéolithes du type ZSM-5</i>	23
<i>I.2.6.3 Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5</i>	24
I.3 Le kaolin de Djebel Debagh (DD3)	25
I.3.1 Définitions des argiles	25
I.3.2 Structure et classification des minéraux argileux.....	26
<i>I.3.2.1 Structure des minéraux argileux</i>	26
<i>I.3.2.2 Classification des minéraux argileux</i>	27
I.3.3 Les différentes familles de minéraux argileux	28
<i>I.3.3.1 Les Kaolins</i>	28
I.4 Les matériaux mésoporeux (SBA-15)	32
I.4.1 Introduction	32
I.4.2 Généralités sur les surfactants	34
I.4.3 Classification des surfactants	35
<i>I.4.3.1 Surfactants anioniques</i>	35
<i>I.4.3.2 Surfactants cationiques</i>	35
<i>I.4.3.3 Surfactants neutres</i>	36
I.4.4 Procédé général de synthèse de SBA-15.....	37
I.4.5 Mécanisme de formation du matériau SBA-15.....	37
Partie 3 : L'application des nanoparticules supportées sur les matériaux nanoporeux en catalyse	39
I.1 Les nanoparticules supportées	39
I.2 Critères de choix d'un bon catalyseur.....	39
I.3 Préparation des catalyseurs	40
I.3.1 Echange cationique	40
I.3.2 Co-précipitation.....	40
I.3.3 Imprégnation	40
I.3.4 Précipitation	41
I.3.5 Séchage.....	41
I.3.6 Calcination	41

Sommaire

I.4 La description de l'acte catalytique	42
I.5 La catalyse par les métaux	43
I.5.1 Introduction	43
I.5.2 Les nanoparticules de ruthénium supportées	43
I.5.2.1 Les nanoparticules de ruthénium supportées sur la zéolithe	43
I.5.2.2 Les nanoparticules de ruthénium supporté sur les argiles	44
I.5.3 Les catalyseurs d'iridium	45
I.5.4 La Réaction d'oxydation	45
I.5.4.1 Oxydation catalytique	46
I.5.4.2 L'oxydation de l'alcool benzylique	47
Références bibliographiques	48

Chapitre II : Technique expérimentales

II.1 Introduction	65
II.2 Réactifs utilisés	65
II.3 Préparation des supports utilisés	65
II.3.1 Synthèse du matériau mésoporeux la SBA-15	65
II.3.2 Synthèse de la zéolithe NaZSM-5 et HZSM-5	66
II.3.3 Traitement du kaolin Djebel Debagh DD3	66
II.4 Synthèse des catalyseurs de nanoparticules de Ru ou d'Ir supportées sur les nanomatériaux (SBA-15, HZSM-5, NaZSM-5, DD3)	66
II.5 Techniques de caractérisation des catalyseurs	67
II.5.1 Fluorescence des rayons X (FRX)	67
II.5.1.1 Principe	67
II.5.1.2 Appareillage et mode opératoire	68
II.5.2 Diffraction des rayons X (DRX)	68
II.5.2.1 Principe	68
II.5.2.2 Appareillage et mode opératoire	69
II.5.3 Mesure des surfaces spécifiques et porosimétrie (BET)	70
II.5.3.1 Mesure des surfaces spécifiques	70
II.5.4 Microscopies électroniques à Transmission (MET) :	72
II.5.4.1 Principe	72
II.5.5 Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)	73

Sommaire

<i>II.5.5.1 Principe</i>	73
<i>II.5.5.2 Appareillage</i>	75
II.5.6 Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par l'oxygène moléculaire O ₂	75
<i>II.5.6.1 Description du test catalytique</i>	75
<i>II.5.6.2 Description du chromatographe en phase gazeuse (CPG)</i>	76
<i>II.5.6.3 Analyse des produits de réaction</i>	77
Références bibliographiques	79

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs monométalliques

III.1 Introduction	80
III.2 Caractérisation par la fluorescence X.....	80
III.3 Caractérisation par la DRX	82
III.4 Caractérisation par Microscopie électronique à Transmission (MET)	85
III.5 Adsorption /désorption de N ₂	89
Références bibliographiques	92

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

IV.1 Introduction	94
IV.2 Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par l'oxygène moléculaire (O ₂).....	95
IV.2.1 Test catalytique.....	95
IV.2.2 Résultats	95
<i>IV.2.2.1 Activité catalytique sur les catalyseurs à base de Ru</i>	95
<i>IV.2.2.2 Etude par Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)</i>	101
<i>IV.2.2.3 Activité catalytique sur les catalyseurs à base d'Ir</i>	102
Références bibliographiques	105
Conclusion générale	106

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1:	Représentation schématique d'une nanoparticule cœur-coquille. Le cœur de titane est enrobé d'aluminium	8
Figure I.2:	Image de l'élément de ruthénium métallique	11
Figure I.3:	Image de l'élément de l'iridium métallique	14
Figure I.4:	Classification des matériaux poreux selon la taille de leurs pores. Des exemples sur chaque famille y figurent également	16
Figure I.5:	Image de Zéolithe	17
Figure I.6:	Les tétraèdres (TO_4) : (a) Le tétraèdre (AlO_4), (b) Le tétraèdre (SiO_4)	18
Figure I.7:	Nombre d'atomes T (Si ou Al) dans l'anneau de la zéolithe type LTA, ZSM-5 et Mordenite. Dans cette représentation, les éléments T se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes	19
Figure I.8:	Domaines d'application des Zéolithe	20
Figure I.9:	Représentation de l'acidité de Bronsted sur une zéolithe.....	20
Figure I.10:	Représentation de l'acidité de Lewis sur une zéolithe	21
Figure I.11:	Structure de la zéolithe ZSM-5	23
Figure I.12:	Présentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1	24
Figure I.13:	Structure générale des phyllosilicates	25
Figure I.14:	Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate	26
Figure I.15:	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas de smectite)	27
Figure I.16:	Représentation schématique de la structure d'une feuille de kaolinite...	28
Figure I.17:	(a) : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (b) : Représentation d'une plaquette de kaolinite.....	29
Figure I.18:	Situation géographique du gisement de Tamazert et de Djebel Debbagh	31
Figure I.19:	Ouverture de pores de différents tamis moléculaires	33
Figure I.20:	Différentes phases possibles pour les matériaux mésoporeux	34

Liste des figures

Figure I.21:	Schéma simplifié d'une molécule amphiphile	35
Figure I.22:	Quelques structures que peuvent former les molécules amphiphiles en fonction de leur géométrie	36
Figure I.23:	Schéma de synthèse d'un matériau mésoporeux de type SBA-15	37
Figure I.24:	Les cinq étapes d'une réaction catalytique	42
Figure I.25:	Oxydation du 1-pényléthanol par t-BuOOH en présence de RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	46
Figure II.1:	Représentation schématique de la fluorescence X	67
Figure II.2:	Interférences des ondes diffusées par des atomes au sein d'un cristal ...	69
Figure II.3:	(A) Goniomètre (BRUKER D8 Advance), (B) Principe du montage θ - θ	70
Figure II.4	Microscopie électronique à Transmission	72
Figure II.5:	Principe de fonctionnement d'une analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S.: X-Ray Photoélectron Spectroscopie)	73
Figure II.6:	Schéma de l'appareillage XPS	74
Figure II.7	Voie réactionnelle d'oxydation de l'alcool benzylique (distribution des produits)	76
Figure II.8:	Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse	77
Figure II.9:	Quantification de l'alcool benzylique en utilisant le mésitylène comme étalon interne	78
Figure II.10:	Quantification du benzaldéhyde en utilisant le mésitylène comme étalon interne	78
Figure III.1:	Diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs à base de ruthénium : (A) Ru supporté sur kaolin DD3, (B) Ru supporté sur zéolithe ZSM-5, (C) Ru supporté sur SBA-15.....	84
Figure III.2:	Images MET à différentes résolutions : (A) images MET à basse résolution du Ru/DD3(1%) et Ru/DD3(5%). (B) image MET à haute résolution du Ru/DD3(5%). (C) avec histogrammes de distribution de tailles.....	86

Liste des figures

Figure III.3:	Images MET à différentes résolutions : du Ru/HZSM-5(1%) et Ru/HZSM-5(5%) avec histogrammes de distributions de tailles	87
Figure III.4:	Images du MET du matériau Ru/SBA-15 à différents résolutions : (A, B) images MET à basse résolution du Ru/SBA-15(1%) et Ru/SBA-15(5%). (C) image MET à haute résolution du Ru/SBA-15(5%)	88
Figure III.5:	: Isothermes d'adsorption-désorption N ₂ des catalyseurs, (A) Ru/DD3, (B) Ru/SBA-15 et Ru/HZSM-5.....	90
Figure IV.1:	Schéma de réaction d'oxydation aérobie de l'alcool benzylique	94
Figure IV. 2:	Micrographies MET du catalyseur Ru/DD3(5%) après le 5 ^{ème} cycle catalytique	101
Figure IV.3:	Ru 3p _{1/2} spectres pour Ru/DD3(5%) avant et après le test catalytique...	102

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1:	Propriétés physiques du ruthénium métal	11
Tableau I.2:	Les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur les argiles et leurs applications	13
Tableau I.3:	Propriétés physiques du l'iridium métal	15
Tableau I.4:	Dimensions de l'ouverture des pores de quelques zéolithes.....	18
Tableau I.5:	Utilisations industrielles du kaolin, rôle d'utilisation	32
Tableau III.1:	Analyse élémentaire des catalyseurs à base de ruthénium.....	81
Tableau III.2:	Analyse élémentaire des catalyseurs à base d'iridium	82
Tableau III.3:	Propriétés texturales des différents catalyseurs	91
Tableau IV.1:	Optimisation de paramètres réactionnels de l'oxydation de l'alcool benzylique sur le catalyseur Ru/DD3(5%) par l'O ₂	97
Tableau IV.2:	Oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par O ₂ sur des catalyseurs à base de Ru en suspension dans du toluène.....	99
Tableau IV.3:	Stabilité du Ru/DD3(5%) dans l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique.....	100
Tableau IV.4:	Optimisation de paramètres réactionnels de l'oxydation de l'alcool benzylique sur le catalyseur Ir/DD3(1%) par l'O ₂	103
Tableau IV. 5:	Oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par O ₂ sur des catalyseurs à base d'Ir en suspension dans du toluène.....	104

Liste des abréviations

Liste des abréviations

NaBH ₄	le borohydrure de sodium
TBHP	(L'hydroperoxyde de tert-butyle)
NPs	Les nanoparticules
SLN	Solid Lipid Nanoparticules
MFI	(Zeolite Socony Mobil-5e préparation)
ZSM-5	La zéolithe
DD3	Le kaolin de Djebel Debagh
LCT	Crystal Templating
TEOS	le tétraethylorthosilicate
CTM	Cooperative Templating Mecanism
Ir	Le catalyseur d'iridium
Ru	Le catalyseur du ruthénium
C ₉ H ₁₂	1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène)
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	l'alcool benzylique hydraté
CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ OH	l'alcool para-méthoxybenzylique
FRX	La Fluorescence des rayons X
DRX	La Diffraction des rayons X
BET	Mesure des surfaces spécifiques et porosimétrie
MET	Microscopies électroniques à Transmission
XPS	Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X
CPG	Description du chromatographe en phase gazeuse

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les nanotechnologies constituent un champ de recherches et de développements technologiques impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques ou nanoobjets. Le développement des nanotechnologies recèle un potentiel considérable d'avancées des connaissances et de transformations positives dans notre vie quotidienne. Aujourd'hui, la catalyse par les nanoparticules métalliques couvre un grand nombre de réactions. Nous pouvons citer par exemple : les réactions d'oxydation (des oléfines, des alcanes, de sucres, d'aldéhydes,...), les réactions d'hydrogénation (des alcynes, des alcadiènes, des alcènes, des aromatiques,...) ou de déshydrogénation (du méthanol, de l'acide méthanoïque), et autres réactions à intérêt environnemental et industriel. Cependant, l'oxydation des alcools est une réaction organique fondamentale et essentielle qui a été largement utilisée dans la synthèse de divers produits chimiques et composés pharmaceutiques. En particulier, de nombreuses méthodes d'oxydation utilisant divers réactifs et conditions ont été développées pour l'oxydation sélective en phase liquide des alcools en aldéhydes et cétones [1-3]. Par conséquent, de nouvelles procédures sont très nécessaires pour minimiser les déchets et augmenter la sécurité. Il existe une grande quantité de catalyseurs métalliques supportés rapportés pour l'oxydation d'alcools dans des conditions aérobies, allant des complexes métalliques homogènes aux nanoparticules métalliques supportées sur une variété de matériaux[4-6]. Néanmoins les catalyseurs à base des métaux de transition sont d'une grande utilité dans ce domaine à cause de leur grande réactivité [7]. Parmi ces métaux, le ruthénium, le vanadium, l'iridium, le molybdène et le tungstène sont largement utilisés dans la catalyse autant qu'oxyde métallique.

Des catalyseurs hétérogènes constitués de nanoparticules de ruthénium ou d'iridium sur des supports tels que des zéolites non naturelles ou d'autres supports inorganiques synthétisés ont été testés avec succès [8-10].

En outre, la catalyse avec les argiles peut constituer une alternative simple, sélective et économiquement acceptable. Ce sont des matériaux poreux, à faible coût et largement disponibles dans le monde avec une grande surface, et considérés comme supports alternatifs pour la conception de catalyseurs hétérogènes dans plusieurs réactions organiques (La réduction et l'oxydation de l'ammoniac [11,12]. la décomposition de différents acides

Introduction générale

carboxyliques [13] et l'oxydation catalytique du cyclohexène[14]). Parmi les argiles naturelles, le kaolin qui est un phyllosilicate composé d'une couche tétraédrique de silice $[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ liée par des atomes d'oxygène à une couche d'hydroxyde octaédrique $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ peut être un bon candidat.

En Algérie, les réserves de kaolin sont estimées à des millions de tonnes. Elles se trouvent principalement à l'Est du pays. On relève en particulier, le kaolin DD extrait du gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma, dont les réserves sont estimées à un million de tonnes. A ce titre, il est judicieux de réfléchir sur une revalorisation au mieux de cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation notamment celle de la catalyse.

La recherche d'un procédé simple de l'oxydation catalytique d'un alcool pour obtenir un rendement et une sélectivité élevés en produits désirés, avec une combinaison favorable du point de vue économiques et environnementaux, reste toujours un champ de recherches à développer. De ce fait, l'idée de faire appel à d'autres matériaux nanostructurés comme les zéolithes et les mésoporeux a été envisagée pour une meilleure évaluation des capacités catalytiques de notre kaolin étudié.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la valorisation du kaolin DD3 en l'utilisant comme support d'espèces catalytiques par échange avec des précurseurs de Ru et d'Ir et le tester dans l'oxydation aérobie des alcools en phase liquide. En dépit des propriétés intéressantes catalytiques de ce catalyseur, cette étude constitue une première, à notre connaissance, à avoir reporté dans la littérature l'application du kaolin DD3 en catalyse et précisément en oxydation aérobie [15].

Dans ce contexte, le travail intitulé «**Synthèse de catalyseurs de type ruthénium (Ru) et iridium (Ir) supportés sur les matériaux nanostructurés. Application dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide** », se répartit en quatre grands chapitres:

Chapitre I : sera composé de trois parties

La partie 1 est un état d'art englobant d'une part les connaissances relatives sur les nanoparticules métalliques du ruthénium et d'iridium, et d'autre part la 2^{ème} partie présentera la méthode de préparation de supports nanostructurés avec quelques rappels sur les argiles,

Introduction générale

les matériaux microporeux (zéolithes) et les matériaux mésoporeux (SBA-15). Dans la 3^{ème} partie nous représenterons une étude bibliographique concernant l'application des catalyseurs de nanoparticules d'Ir et de Ru supportées sur les supports nanostructurés.

Chapitre II :Présentera le volet des techniques expérimentales, ils'étalera sur trois parties:

- ✓ La 1^{ère} partie portera sur la préparation des supports utilisés sur des matériaux microporeux (Kaolin DD3, zéolithe ZSM-5) et mésoporeux (SBA-15).
- ✓ La 2^{ème} partie traitera la préparation par échange ionique des supports d'argile, de la zéolithe HZSM-5 et le mésoporeux SBA-15 avec les précurseurs de Ru et d'Ir à des teneurs différentes en métal (1% et 5%) et leur réduction avec le borohydrure de sodium NaBH₄.
- ✓ La 3^{ème} partie décrira les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.
- ✓ En dernier ressort, nous nous consacrerons à la description du test catalytique. Les procédures de préparation, les techniques des caractérisations ainsi que les conditions du test catalytique seront détaillées dans cette partie.

Chapitre III : Dans ce troisième chapitre, nous aborderons les résultats des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (FRX, DRX, BET, MET, et XPS) des matériaux préparés par la méthode échange ionique.

Chapitre IV : Dans cet ultime chapitre, nous discuterons les résultats des tests catalytiques de nos matériaux sur la réaction d'oxydation aérobie de l'alcool benzylique en phase liquide en utilisant le TBHP (L'hydroperoxyde de *tert*-butyle) comme oxydant.

En dernier, nous clôturons ce travail par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats trouvés lors de cette étude et les perspectives envisagés à réaliser.

Référence bibliographique

[1] A. Dijkman, A. Marino-González, A.M. Payeras, I.W. Arends and R.A. Sheldon, Efficient and selective aerobic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones using ruthenium/TEMPO as the catalytic system, *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 6826.

[2] K. Yamaguchi and N. Mizuno, Efficient heterogeneous aerobic oxidation of amines by a supported ruthenium catalyst, *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (2003) 1480.

[3] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, Hydroxyapatite-supported palladium nanoclusters: A highly active heterogeneous catalyst for selective oxidation of alcohols by use of molecular oxygen, *Journal of the American chemical society*, 126 (2004) 10657.

[4] T. Mallat and A. Baiker, Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts, *Chemical reviews*, 104 (2004) 3037.

[5] H. Pennemann and G. Kolb, Microstructured reactors as efficient tool for the operation of selective oxidation reactions, *Catalysis Today*, 278 (2016) 3.

[6] C. Parmeggiani, C. Matassini and F. Cardona, A step forward towards sustainable aerobic alcohol oxidation: new and revised catalysts based on transition metals on solid supports, *Green Chemistry*, 19 (2017) 2030.

[7] S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik and B.C. Ray, Mechanistic study of cyclohexene oxidation and its use in modification of industrial waste organics, *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (2006) 12.

[8] E.J. García-Suárez, M. Tristany, A.B. García, V. Collière and K. Philippot, Carbon-supported Ru and Pd nanoparticles: Efficient and recyclable catalysts for the aerobic oxidation of benzyl alcohol in water, *Microporous and mesoporous materials*, 153 (2012) 155.

[9] M.J. Jacinto, O.H. Santos, R.F. Jardim, R. Landers and L.M. Rossi, Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions, *Applied Catalysis A: General*, 360 (2009) 177.

Introduction générale

- [10] T. Szumelda , A. Drelinkiewicz , R. Kosydar , J. Gurgul and D.Duraczynska, Synthesis of carbon-supported bimetallic palladium–iridium catalysts by microemulsion: characterization and electrocatalytic properties. *Journal of Materials Science*, 56(2021) 392.
- [11] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNOx process, *Applied Clay Science*, 53 (2011) 164.
- [12] J.G. Amores, V.S. Escribano, G. Ramis and G. Buscab, An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 13 (1997) 45.
- [13] T. Kaneko, H. Shimotsuma and M. Kajikawa, Synthesis and Photocatalytic Activity of Titania Pillared Clays, *Journal of Porous Materials*, 8 (2001) 295.
- [14] K.M. Parida, M. Sahoo and S. Singha, Synthesis and characterization of a Fe(III)-Schiff base complex in a Zn-Al LDH host for cyclohexane oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 329 (2010) 7.
- [15] B. Zadam, D. Obaid, A. Mayouf, P. Beaunier, F. Launay, F. Z. El Berrichi, Aerobic oxidation of alcohols using ruthenium supported on DD3 kaolin, *Research on chemical intermediates* , 45 (2019) 1281.

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I

Partie 1: Préparation de nanoparticules métalliques

I.1 Introduction

Les nanoparticules métalliques font l'objet d'un intérêt croissant dans divers domaines de sciences et de technologies, car ces particules individualisées possèdent bien souvent des propriétés différentes de leurs équivalents agglomérés. Ils possèdent des propriétés physiques, chimiques spécifiques différentes de celles de l'état massif dont l'intérêt est non seulement dans leurs applications technologiques mais aussi elle constitue un modèle d'étude fondamental de croissance de la matière.

Les matériaux de taille nanométrique ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années, grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre. C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer soit des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres, ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques.

Ces propriétés nouvelles font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique, particulièrement en catalyse. Celle-ci représente l'application la plus importante en physico-chimie de la matière ultra-divisée en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface par rapport au volume. Plus particulièrement, les nanoparticules de Ru et de Ir occupent une place importante dans divers domaines de sciences et de technologies en raison de leurs propriétés spécifiques de leur large champ d'application (biologie, médecine, physique, catalyseetc.).

I.2 Les nanoparticules métalliques

I.2.1 Généralités

Les nanoparticules (NPs) sont des objets dont la plus grande dimension est inférieure à 100 nm. Plus généralement, tout objet dont au moins une dimension est à l'échelle du nanomètre peut être considéré comme un nano-objet. En général, des propriétés nouvelles apparaissent pour des objets d'une taille typiquement inférieure à 100 nm.

L'intérêt des nanoparticules réside dans leurs propriétés physico-chimiques. En effet, en plus d'avoir la plupart des qualités du matériau massif, les NPs sont plus réactives chimiquement, grâce à un plus grand nombre d'atomes en surface (nombreuses applications en catalyse hétérogène: raffinage du pétrole), présentent des propriétés magnétiques bien souvent différentes, ont parfois une résistance mécanique hors du commun (nanotubes de carbone), et leur taille permet des applications innombrables que ce soit des nanoparticules organiques ou inorganiques. La synthèse et l'utilisation des NPs sont fait l'objet de travaux innombrables, que ce soit des NPs Organiques[1] ou inorganiques[2]. Si les premières présentent essentiellement des applications dans la libération d'agents biologiques dans le corps humain, les dernières constituent le gros de la recherche dans le domaine, puisque les applications possibles sont quasiment infinies (enregistrement magnétique, catalyse, libération de médicaments et agents antibactériens, agents de contraste en IRM, produits cosmétiques, dispositifs électroniques, etc.). Il existe des NPs pour presque tous les éléments du tableau périodique: on en trouve constituées de métal pur, d'autres faites d'alliages de métaux, d'oxydes métalliques, de pnictogénures (nitrures, phosphures, arséniures) et de chalcogénures (sulfures, sélénures, tellures) de métaux, ou encore de lanthanides, d'actinides ou de leurs oxydes.

Les NPs peuvent prendre des formes extrêmement variées, allant de la sphère à l'oursin ou la fleur, en passant par le cube, le fil, ou encore le bâtonnet. On sait même faire de nos jours, des NPs creuses, ou cœur-coquille (**Figure I.1**), présentant un cœur fait d'un matériau, et une coquille faite d'un autre matériau, ou de l'oxyde du premier.

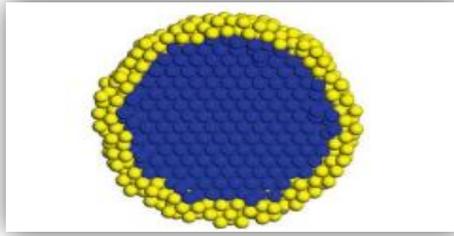


Figure I.1: Représentation schématique d'une nanoparticule cœur-coquille. Le cœur de titane est enrobé d'aluminium[3].

A l'origine, les NPs, bien qu'inconnues en tant que telles, étaient utilisées pour des revêtements de céramiques, et ce dès l'antiquité (Grèce, Rome, Mésopotamie, Moyen-Orient, etc.). Plus tard, dans ses travaux de 1857[4], Faraday fut le premier à parler scientifiquement des NPs, expliquant ses expériences sur l'or: il observa les propriétés optiques et électriques de feuillets d'or nanométriques. Et c'est finalement aux XX^e et XXI^e siècles que ce sujet a pris toute son ampleur. Toutes ces propriétés attrayantes ont fait des NPs un sujet de recherche très en vogue ces deux dernières décennies.

I.2.2 Différents types de nanoparticules

La composition des nanoparticules est très variée: il peut s'agir d'assemblages organiques ou inorganiques. Nous allons décrire ici les nanoparticules les plus courantes.

I.2.2.1 Agrégats

Un agrégat est un objet résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts de même nature. En physique les agrégats, plus souvent désignés par l'anglicisme clusters, sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules (~1 à quelques 100 nanomètres de diamètre). Les agrégats constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent.

I.2.2.2 Micelles

Une micelle est un agrégat de molécules d'agent tensioactif dispersées dans un colloïde liquide. Une micelle typique dans le soluté forme un agrégat avec les régions « principales » hydrophiles en contact avec le dissolvant environnant, séquestrant les régions hydrophobes de queue au centre de micelle. La forme des micelles est généralement sphérique, et peut être ellipsoïdale ou cylindrique.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.2.2.3 Nanoparticules polymériques

Les premières nanoparticules polymériques, ont été développées par Couvreur et al dans les années 1980 [5]. Différents polymères ont ensuite été utilisés avec succès pour former des nanoparticules. Les plus couramment utilisés actuellement étant le poly (acide lactique), le poly (acide glycolique) et leur copolymère le poly (lactide-glycolide), respectivement abrégés.

1.2.2.4 Nanoparticules lipidiques

Ces nanoparticules sont constituées d'un cœur lipidique, généralement à base de triglycérides biodégradables, bioassimilables et non toxiques. Parmi les particules entrant dans cette catégorie, les nanoparticules lipidiques solides ou SLN pour « Solid Lipid Nanoparticules » sont les plus étudiées [6,7]. Le cœur de ces particules, développées au cours des années 1990, est constitué d'une matrice de lipides qui est solide à température ambiante mais également à la température du corps humain. Cette matrice plus ou moins cristallisée est stabilisée par une couche de surfactant. De telles particules ont une stabilité et une capacité à encapsuler les molécules lipophiles supérieure à celle des liposomes. Elles peuvent de plus être synthétisées en l'absence de solvant organique.

1.2.2.5 Nanoparticules inorganiques

Outre les nanoparticules organiques, des nanoparticules inorganiques ont également été développées. Les plus courantes sont les nanoparticules métalliques d'or [8], ou d'argent, les nanoparticules magnétiques [9], les nanoparticules en silice [10], et les nano cristaux semi-conducteurs [11].

1.2.2.6 Films

En réalisant des dépôts d'atomes ou de molécules, y compris des nanotubes, sur des surfaces, on parvient à réaliser des films d'épaisseur nanométrique. Ceux-ci peuvent hériter des propriétés de leurs composants ou développer des propriétés de surface nouvelles liées à la simple structuration apportée par le dépôt à l'échelle nanométrique.

1.2.3 Synthèse de nanoparticules

La synthèse des nanoparticules (métalliques ou d'oxydes) par approche organométallique est développée au laboratoire depuis une quinzaine d'années. Cette approche permet d'accéder de façon reproductible à des nanoparticules variées (Co, Ni, Pt,

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Pd, Ru, Rh, Cu, Au, SnO₂, In₂O₃, ZnO ...) dans une gamme de tailles comprises entre 1 et 100 nm. Le principe repose sur la décomposition d'un complexe métallique utilisé comme source d'atomes, sous l'action d'un gaz réactif (CO, H₂, H₂O), dans des conditions douces de température et de pression, et en présence d'un agent stabilisant (polymères, ligands,...). Les conditions opératoires sont celles de la chimie douce en solution (T à 150°C, 1-3 bars de pression) et permettent la synthèse de nanoparticules de taille, distribution en tailles, état de surface, forme et organisation contrôlés. Les nanoparticules obtenues ont des formes bien définies (sphères, cubes, bâtonnets,...), elles peuvent s'organiser en solution en super-cristaux ou s'auto assembler sur un support (carbone, silicium,...) quand un ligand, un mélange spécifique de ligands ou une matrice sont utilisés. Cette voie peut également être appliquée à la synthèse de nanoparticules de type cœur-coquille ou d'alliages, ainsi qu'au dépôt de nanoparticules sur un support inorganique poreux (silice, alumine, mésoporeux organisés,...) ou sur un substrat (silicium)[12,13].

I.2.4 Nanoparticules de ruthénium et d'iridium

I.2.4.1 Nanoparticules de ruthénium (Ru)

A. Généralités

Le ruthénium est un élément rare du même groupe que le platine. Il a été découvert en 1828 par Gottfried W. Osann dans les résidus des mines de platine. Il a été isolé en 1844 par le chimiste russe Karl K. Klaus, son nom vient du russe ruthènia. Il possède des propriétés catalytiques importantes qu'il soit employé à l'état réduit ou à l'état d'oxydes. Avec le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, et le platine il fait partie du (groupe du platine).

On le rencontre la plupart du temps à l'état natif (sous forme de métal) ou en alliage avec du platine. Le minéral le plus important est la laurite (RuS₂). On rencontre également des traces de ruthénium dans une série de minerai de nickel et de cuivre. La production mondiale s'élève à environ 12 tonnes par an; c'est souvent un sous-produit de l'extraction des métaux précieux de la mine du platine. Il est inaltérable à l'air et pratiquement inattaquable par les acides, y compris l'eau régale, à moins d'ajouter du chlorate de potassium.

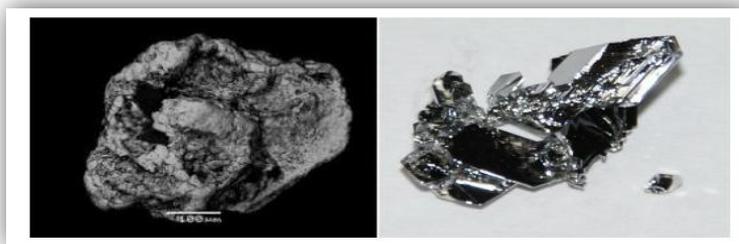


Figure I.2: Image de l'élément de ruthénium métallique.

B. Propriétés physiques et chimiques du ruthénium métal

La configuration atomique du ruthénium ($Z= 44$) est $[\text{Kr}] 4d^75s^1$. Il est placé dans le groupe 8 (VIII_B) entre le fer et l'osmium et entre le technétium (groupe 7) et le rhodium (groupe 9) dans le tableau périodique. Le ruthénium est un solide blanc argenté métallique. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le Tableau suivant (Tableau I.1):

Tableau I.1: Propriétés physiques du ruthénium métal.

Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide
Point de fusion	2 334 °C
Point d'ébullition	4 150 °C
Énergie de fusion	24 kJ·mol ⁻¹
Énergie de Vaporisation	595 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	8,17×10 ⁻³ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	1,4 Pa à 2 249,85 °C

C. Les domaines d'application du ruthénium

Les domaines d'application les plus importantes du ruthénium sont :

- ✓ Les bougies hautes gammes ont des électrodes recouvertes d'un alliage de platine et de ruthénium: En alliage, le ruthénium permet de rendre résistants le platine et le palladium et d'en faire par exemple des électrodes ou des plumes pour stylo.
- ✓ Il renforce également la résistance du titane à la corrosion.
- ✓ Supraconducteur

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- ✓ Catalyse asymétrique en chimie organique (réduction de liaison carbonyle par exemple).

Les catalyseurs à base de ruthénium se sont avérés actifs dans beaucoup de réactions catalytiques homogènes et hétérogènes. En ce qui nous concerne, nous nous intéresseront aux catalyseurs de ruthénium hétérogènes.

Le ruthénium supporté sur différents oxydes métalliques (Al_2O_3 , MgO , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , La_2O_3 ...etc) a été largement utilisé comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation des aldéhydes α - β -insaturés [14], de l'anhydride maléique [15], des composés nitrés aromatiques [16], du phénol [17], de CO et CO_2 [18], du furfural [19], ; dans les réactions d'hydrogénolyses des alcanes [20]; et du glycérol [21]; la synthèse de l'ammoniac [22]; la réaction de déshydrogénation du butanol [23]; les réactions de reformage [24] et surtout dans les réactions d'oxydation telles que l'oxydation des alcools [25] et des acides [26], l'oxydation catalytique à l'air humide (CWAO) des acides [15,27] et du 2-chlorophénol [28], l'oxydation des alcanes [29] ...etc. Les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur les argiles présentent un large éventail d'applications catalytiques, comme le montre le tableau ci-dessous (Tableau I.2).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.2: Les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur les argiles et leurs Applications.

	Catalyseurs	Réaction
D. Kishore et coll. [30]	Ru/MgAl-hydrotalcite	Oxydation de l'isophorone
G. Edward et coll. [31] L. Maurizio et coll. [32]	Ru/Al-montmorillonite Le ruthénium intercalé dans une smectite	Réaction de Fischer-Tropsch Hydrogénation du monoxyde de carbone et Hydroformylation de l'éthylène et du propène
L. Maunzio et coll. [33]	Ru/Al-Bentonite	Conversion du propylène en Acétone
Y. Zhao et coll. [34]	Ru/montmorillonite activée par acide	Réaction de Fischer-Tropsch
L. Maurizio et coll. [35]	Ru/Al-bentonite	Hydrogénation du 1-butène
V. Srivastava. [36]	Ru/montmorillonite sodée	Hydrogénation du CO ₂
B. Zanin et coll. [37]	Ru/Al-PILC	Hydrogénolyseduglycérol en Alcools
F.C.A. Figueiredo et coll. [38]	Ru/Al-PILC	Hydrogénation du diméthyle Adipate
M. Lenarda et coll. [35]	Ru/Al-PILC	Hydrogénation du butène
A. Romero-Perez et coll. [39]	Ru/Al-PILC	Hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT)
G. E. Rightor. [31]	Ru/APM.	Reaction de Fischer-Tropsch
P. Y. Liang et coll. [40]	Ru/K101	Détection du glucose
M. Lenarda et coll. [41]	Argile intercalée au Ru	Hydrogénation de CO et Hydroformylation de l'éthylène et du propène
A.B. Boricha et coll. [42] et S. Miao et coll. [43]	Ru/montmorillonite	Hydrogénation de benzène
R. Aldea et coll.[44]	Ru/montmorillonite	Hydrogénation des esters et les époxydes insaturés
R. Aldea et coll. [45]	Ru/K10	Réduction des α - iminoesters et α -iminocétones
T. Nishimura et coll.[46]	Ru/Montmorillonite	Oxidation des alcènes Aromatiques
W. Wang et coll. [47]	Ru /Bentonite	Hydrogénation de benzène en Cyclohexéne

I.2.4.2 Les nanoparticules d'iridium (Ir)

A. Généralités

L'élément est considéré, du fait de son corps simple, comme un platinoïde, dans la famille des métaux de transition. L'iridium a été découvert en 1803 par Smithson à Londres, en même temps que l'osmium dans les résidus (osmiure d'iridium) de la dissolution du platine et des minerais de platine dans de l'eau régale.



Figure I.3: Image de l'élément de l'iridium métallique.

B. Propriétés physiques et chimiques du l'iridium métal

L'iridium est un élément chimique qui porte le numéro **77** dans la classification périodique des éléments et la configuration électronique $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^7$. L'iridium (Ir) comme le platine, appartient au groupe VIII du tableau périodique, d'un poids atomique de 192.2 et se trouve sous deux états d'oxydation + III et +IV. Ses propriétés physiques [48] montrent une grande densité ($22,65\text{g/cm}^3$) un point de fusion élevé (2443C°) et une excellente résistance à la corrosion. Dans la nature, on rencontre rarement l'iridium séparé, il est en permanence allié avec d'autres métaux [49] tels que le Pt, Os, etc..... en géologie, il est considéré comme étant un important marqueur géochimique dans les environnements sédimentaires [50]. En catalyse hétérogène, l'iridium est utilisé dans l'étude des réactions d'ouverture des cycles, et est connu pour sa grande activité aux faibles températures de réaction il est souvent supporté sur des oxydes ou zéolithes et généralement utilisé dans la réaction d'ouverture des cycles aromatiques (méthylcyclopentane, méthylcyclohexane, décane). On cite quelques catalyseurs : Ir/SiO₂ [51], Ir/HB [52], Ir/Al₂O₃ [53], Ir/CeO₂ [54].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Quelques propriétés physiques sont présentées dans le Tableau suivant (Tableau I.3):

Tableau I.3: Propriétés physiques du l'iridium métal.

Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide
Point de fusion	2 446 °C
Point d'ébullition	4 425 °C
Énergie de fusion	26,1 kJ·mol ⁻¹
Énergie de Vaporisation	604 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	8,52×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	1,47 Pa à 2 716K

Partie 2 : Préparation des supports nanoporeux

I.1 Introduction

Les matériaux poreux naturels ou synthétiques ont trouvé une large application dans divers procédés industriels. Selon la taille prédominante des pores, ces matériaux sont classés par l'IUPAC en 3 groupes [55]:

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

Les matériaux microporeux et mésoporeux sont largement utilisés notamment dans les domaines de la catalyse et l'adsorption [56]. (Figure I.4)

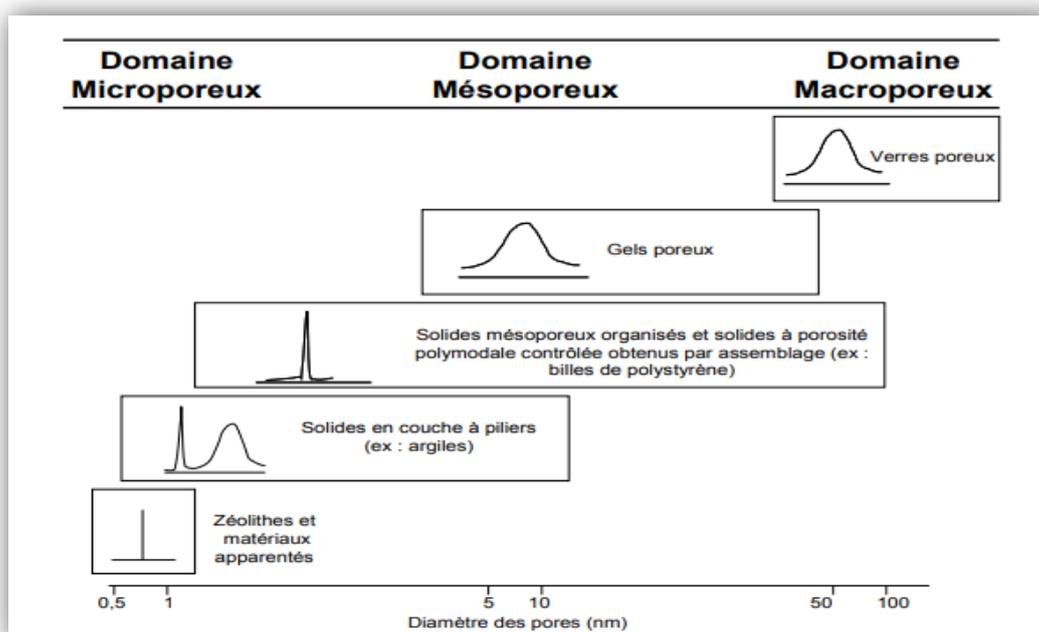


Figure I.4: Classification des matériaux poreux selon la taille de leurs pores. Des exemples sur chaque famille y figurent également.

I.2 Les matériaux microporeux (les zéolithes)

I.2.1 Généralités



Figure I.5: Image de Zéolithe.

Les zéolithes sont des solides cristallins, appartenant à la famille des téctosilicates, elles ont été découvertes en 1756 par le minéralogiste Suédois Cronstedt [57]. L'appellation zéolithe provient des mots grecs zeo ou zein : « bouillir » et lithos : « pierre » qui signifient « pierre qui bout ». Le nom de zéolithe provient de la capacité de conserver les molécules d'eau, bien au-delà de la température d'ébullition, quand les molécules d'eau sont libérées sous l'effet du chauffage, le cristal donne l'impression d'être en ébullition.

Ces minéraux sont des aluminosilicates microporeux naturels ou synthétiques, qui possèdent une structure cristalline stable dont le diamètre des pores d'après l'IUPAC est inférieur à 20 Å. Leur structure tridimensionnelle résulte de l'assemblage de tétraèdres TO_4 où T est un atome d'aluminium ou de silicium [58,59], chaque tétraèdre est lié par ses sommets à des tétraèdres voisins, les atomes d'oxygène étant communs à deux tétraèdres, il en résulte une réticulation dans l'espace qui engendre des canaux et des cavités de dimensions régulières (Figure I.6). Leurs dimensions, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation « tamis moléculaires » [60].

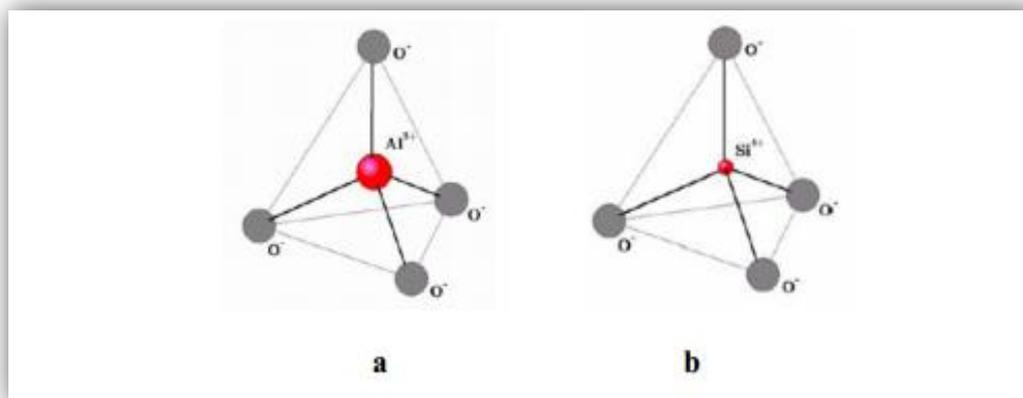


Figure I.6: Les tétraèdres (TO₄) : (a) Le tétraèdre (AlO₄), (b) Le tétraèdre (SiO₄) [58].

La substitution du silicium tétravalent par l'aluminium trivalent, génère des charges négatives qui sont compensées par des cations appelés cations de compensations (alcalins, alcalino-terreux) présents généralement dans les canaux. Les canaux ont une porosité variable entre 2 et 13 Å [59] selon le type des zéolithes, cette microporosité doit être ouverte et la charpente doit être suffisamment stable pour permettre le transfert de matière de l'intérieur des cristaux (canaux et cavités) vers le milieu externe [61]. Le diamètre des pores est déterminé par le nombre de tétraèdres TO₄, les zéolithes à petits pores sont constituées par des anneaux à 8 atomes T, les zéolithes à moyens pores par des anneaux à 10 atomes T et celles à larges pores par des anneaux à 12 atomes T [62]. (Tableau I.4 et Figure I.7).

Tableau I.4: Dimensions de l'ouverture des pores de quelques zéolithes.

Zéolithes	Appellation	Nombre d'atomes T (Si ou Al) dans l'anneau	Dimension de l'ouverture (Å)
Chabazite	Petits pores	8	3,6 * 3,7
Erionite	Petits pores	8	3,6 * 5,2
LTA	Petits pores	8	4.1
ZSM-5	Moyens pores	10	5,1 * 5,5 et 5,4 * 5,6
ZSM-11	Moyens pores	10	5,1 * 5,5
ZSM-12	Larges pores	12	5,9 * 5,5
Faujasite Y et X	Large pores	12	7,4
Mordénite	Large pores	12	6,7 * 7,0

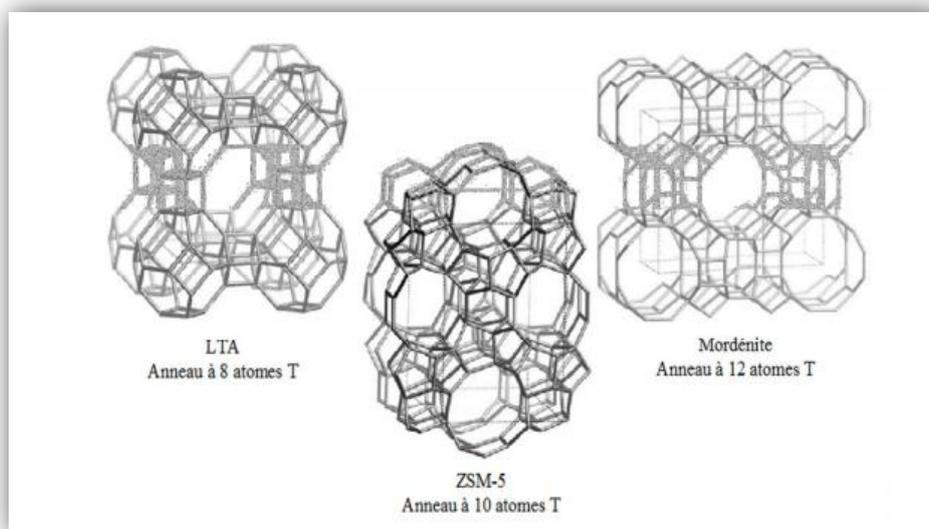


Figure I.7: Nombre d'atomes T (Si ou Al) dans l'anneau de la zéolithe type LTA, ZSM-5 et Mordénite. Dans cette représentation, les éléments T se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

Les zéolites sont composées de canaux et de cavités interconnectés qui après l'évacuation de l'eau de constitution, possèdent un volume poreux accessible à un grand nombre de molécules. Cette propriété remarquable a ouvert la voie à de nombreux champs d'applications (Figure I.8). Les zéolites sont utilisées pour le séchage des fluides et la dépollution des gaz industriels. La structure de ces solides, ajourée de canaux et de cavités, est à l'origine de leur extraordinaire potentiel dans l'adsorption sélective et la séparation des gaz. Bien des exploitations industrielles mettant à contribution les zéolites se sont développées notamment pour le tamisage moléculaire, la séparation des mélanges gazeux, l'élimination des composés soufrés du pétrole et la séparation de l'air en ses différents constituants. De plus, la présence de cations extra-réseau interchangeables entraîne une large utilisation des zéolites dans les procédés d'adoucissement des eaux. L'échange de cation alcalin ou alcalino-terreux par des protons offre également de nombreuses applications en catalyse hétérogène, comme dans de très nombreux procédés de raffinage (craquage, hydrocraquage, isomérisation...) et de pétrochimie (isomérisation, dismutation et alkylation d'aromatiques) et connaissent un intérêt croissant dans le domaine de la chimie fine et de la dépollution.

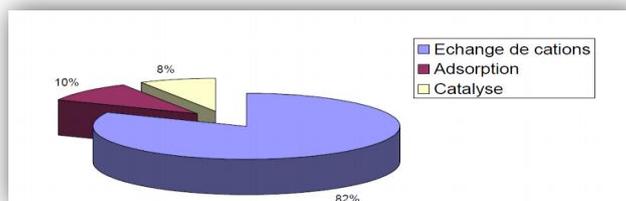


Figure I.8: Domaines d'application des Zéolithe.

I.2.2 Composition et propriétés des zéolithes

La formule générale des zéolithes peut s'écrire $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, où la charpente est représentée entre crochet, **M** représente un cation échangeable soit métallique (alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition) soit un ammonium, soit un proton qui compense la charge négative résultant de la charpente. Le cation **M** est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. La structure et la composition des zéolithes leur confèrent des propriétés particulières :

I.2.3 Acidité

Les propriétés acido-basiques des zéolithes sont d'une importance principale en catalyse. L'acidité d'une zéolithe peut se caractériser par trois points : le nombre de sites acides, leur type et leur force.

La force des sites est difficile à mesurer, elle peut être mesurée en étudiant l'interaction de molécules sondes avec le site acide et dépend notamment du type de site et du nombre d'aluminium en plus proche voisin. Il est vrai que des sites acides trop proches interagissent et s'affaiblissent, c'est donc quand ils sont mieux espacés qu'ils peuvent exercer toute leur force acide. Il semble exister une fraction molaire d'aluminium en dessous de laquelle la force des sites acides n'augmente plus [63].

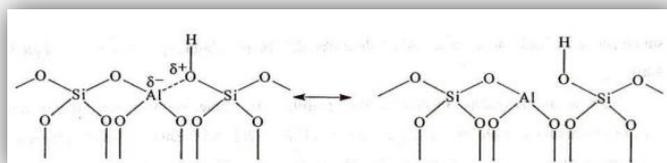


Figure I.9: Représentation de l'acidité de Bronsted sur une zéolithe.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les sites formés sont des sites acides de Brønsted(FigureI.9): à chaque aluminium de la charpente peut correspondre un site protonique. La force des sites acides protoniques dépend de l'environnement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- -engagés dans le groupement Si-OH-Al [64]. Les sites acides de Lewis sont générés à partir des sites de Bronsted sous l'effet de la température (au moins 500°C), une déshydroxylation partielle de la surface [65]entraîne la formation des sites acides de Lewis à partir de deux sites de Brønsted, comme il est montré sur la (Figure I.10).

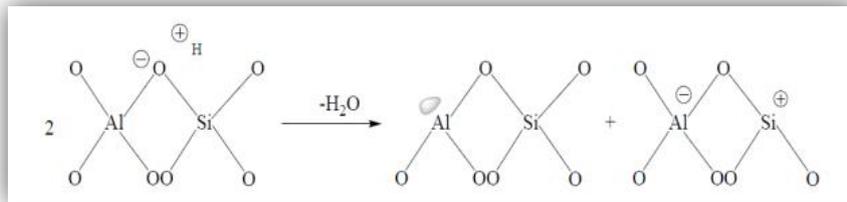


Figure I.10: Représentation de l'acidité de Lewis sur une zéolithe.

I.2.4 Adsorption, tamis moléculaire

À l'état normal, les zéolithes sont saturées d'eau de cristallisation qui se retrouve à l'intérieur des canaux et cavités du réseau cristallin. Les molécules d'eau peuvent être éliminées et remplacées par des molécules de tailles inférieures à la dimension des pores sans détruire la structure. C'est toutefois la découverte de leurs propriétés d'adsorption sélectives de molécules organiques qui a provoqué l'essor des travaux sur les zéolithes. Les propriétés adsorbantes des zéolithes sont essentiellement dues à trois facteurs:

- Leur grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores, qui permet un accès des molécules jusque dans les cavités.
- La taille des pores est importante aussi, par l'effet de concentration dans les micropores, où les molécules interagissent avec les parois plus que sur une surface plane.
- L'existence d'un puissant champ électrique au sein des cavités de la structure de la zéolithe, dû à la présence des cations, et d'où il en résulte une grande affinité pour les molécules polaires (H_2O , NH_3) est polarisable (CO_2 , hydrocarbures)[66] Grâce à leur surface élevée, de plus hauts degrés de saturation sont obtenus avec les zéolithes qu'avec les adsorbants comme la silice et l'alumine[67].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

A cela, s'ajoute l'effet de tamis : la porosité d'une zéolithe permet la séparation sélective de molécules organiques apparentées. En fonction de la structure du solide, il est possible de fixer sélectivement des composées[68].Le système de pores peut être mono, bi ou bien tridimensionnel. Cela peut être important dans le domaine de la catalyse, puisque quelques obstructions dans une structure mono-dimensionnelle peuvent sérieusement empêcher l'accès à un grand nombre de molécules. Par contre dans la structure bi ou tridimensionnelle on peut trouver des chemins alternatifs pour la diffusion.

I.2.5. Echange d'ions

La présence d'aluminium dans la charpente en substitution du silicium induit une charge, négative. Les cations compensant la charge négative de la charpente des zéolithes sont le plus souvent des cations alcalins, alcalino-terreux, ammonium ou ammonium quaternaire, le cation minéral le plus fréquemment utilisé étant le sodium. La présence de ces cations qui peuvent donner lieu à un échange réversible dans la structure des zéolithes, leur confère des propriétés d'échangeurs d'ions remarquables. Les premiers travaux décrivant cette caractéristique des zéolithes remontent à 1858[69]. L'échange est présenté de façon très complète dans la littérature [70,71].

I.2.6 Zéolithe MFI

I.2.6.1 Définition

La zéolithe MFI également désignée ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5^e préparation) (Mobil Five) fait partie de la famille des zéolithes « pentasils » caractérisées par une haute teneur en silicium (Si /Al compris entre 15 et l'infini[72]. Le système cristallin de la zéolithe calcinée est monoclinique avec des paramètres de maille: $a=19,9\text{Å}$, $b=20,1\text{Å}$, $c=13,4\text{Å}$ ($\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=90,67^\circ$).

La formule de maille de la zéolithe MFI sous forme sodique s'écrit :



La structure poreuse de la zéolithe MFI présente deux types de canaux à 10 oxygènes de dimensions très voisines ($5,3 \times 5,6\text{Å}$ et $5,1 \times 5,5\text{Å}$) interconnectés ce qui lui donne une structure tridimensionnelle. Le premier type de canaux est droit alors que le deuxième est sinusoïdal.(Figure I.11).La zéolithe MFI appartient aux zéolithes de taille de pores intermédiaires. La taille de ses pores rend difficile la diffusion de molécules encombrées,

Chapitre I : Synthèse bibliographique

mais des composés tels que le naphthalène (diamètre cinétique =7,4Å) peuvent s'adsorber dans le système poreux de la **MFI**. Sa grande acidité, sa résistance hydrothermique et sa sélectivité de forme font que la zéolithe **MFI** est utilisée dans l'industrie pétrolière comme additif aux catalyseurs de craquage catalytique pour la production des alcènes légers et l'augmentation de l'indice d'octane des essences [73].

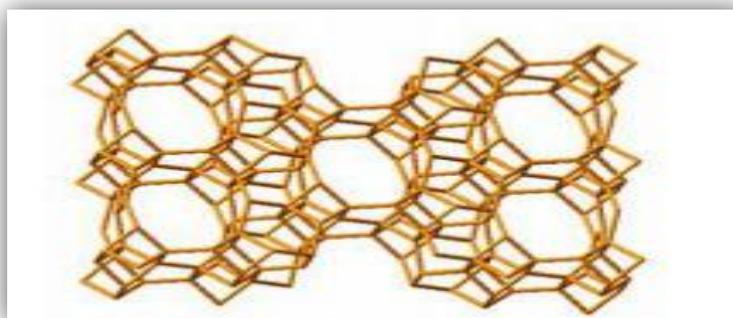


Figure I.11: structure de la zéolithe ZSM-5.

1.2.6.2 Méthodes de synthèse des zéolithes du type ZSM-5

L'encombrement important de ces cations de compensation avait permis à R .M.Barrer et P.J. Denny[74], l'obtention des zéolithes présentant des rapports Si /Al beaucoup plus élevés que ceux obtenues par les méthodes classiques. L'augmentation des rapports Si /Al confère à la zéolithe une meilleure stabilité thermique. Les zéolithes de type ZSM-5 s'obtiennent généralement pour des températures de cristallisation comprise entre 60 et 220°C et des durées de synthèse variant de quelques heures à plusieurs jours. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la synthèse[75]:

- Méthode de cristallisation directe: Elle consiste en la préparation d'un gel réactionnel contenant à la fois, un aluminosilicate (solide amorphe ou cristallisé) ou une source de silice pure (zéosil, secasol...) avec une source d'aluminium pur (aluminate de sodium), des hydroxydes alcalins, un agent structurant (TPABr, OH⁻) et un solvant en général l'eau diéionisée. Ce gel est porté après homogénéisation à sa température de cristallisation.
- Méthode de germination : La méthode de germination se fait en plusieurs étapes :
 - ✓ La première étape consiste à préparer un gel dit de nucléation (gel A) contenant une source de silice, une source d'alumine (ou bien un

Chapitre I : Synthèse bibliographique

aluminosilicate naturel), de la soude ou de bromure de tetrapropyleammonium ; l'eau désionisée étant utilisée comme solvant. Après homogénéisation le gel est vieilli plusieurs jours à température ambiante.

- ✓ La deuxième étape consiste à préparer un gel dit de synthèse (gel B) à partir des mêmes réactifs que le gel A mais sans ajout des structurant.
- ✓ On rajoute au gel B fraîchement préparé, 2 à 25% en volume du gel A préalablement vieilli plusieurs jours à température ambiante.
- ✓ Le mélange ainsi obtenu est porté après homogénéisation à sa température de cristallisation.

1.2.6.3 Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5

Une étude sur la synthèse de la zéolithe ZSM-5[76], a montré que la cristallisation de cette zéolithe, suivie par diffraction des rayons X, analyse chimique, adsorption des gaz (BET), MEB et ADT passe par les étapes suivantes (Figure I.12) ;

1. Initialement, l'agent de la soude détruit progressivement la structure de la silice et forme des espèces silicates en parallèle.
2. La nucléation a lieu dans la phase liquide, qui contient tout le TPA et dont la présence est nécessaire pour diriger la cristallisation de la ZSM-5.
3. La cristallisation se fait rapidement avec formation de la silicalite, et cela à partir des silicates de $(\text{TPA}^+, \text{Na}^+)$ présent dans la phase liquide.
4. Enfin, la zéolithe ZSM-5 commence à se former par incorporation de l'aluminium à l'intérieur de la charpente de la silicalite formée préalablement.

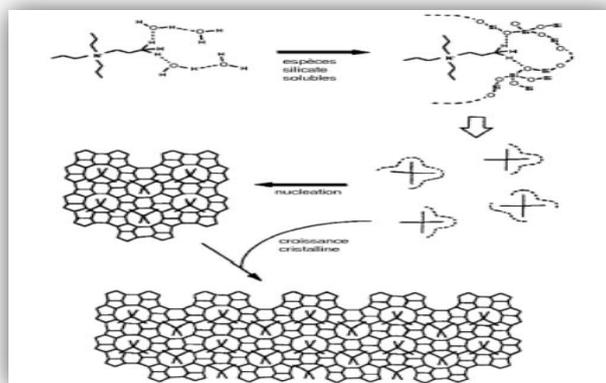


Figure I.12: Présentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1[76].

I.3 Le kaolin de Djebel Debagh (DD3)

I.3.1 Définitions des argiles

Ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qu'on appelle phyllosilicates . Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques(T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

On distingue 5 niveaux d'organisation :

- ✓ Les plans sont constitués par les atomes
- ✓ Les couches tétraédriques (T) principalement siliceuses ou octaédriques (O) principalement alumineuse, sont formées par une combinaison des plans
- ✓ Les feuillets correspondent à des combinaisons des couches
- ✓ L'espace interfoliaire: c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydraté) [77].
- ✓ Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure I. 13)[78].

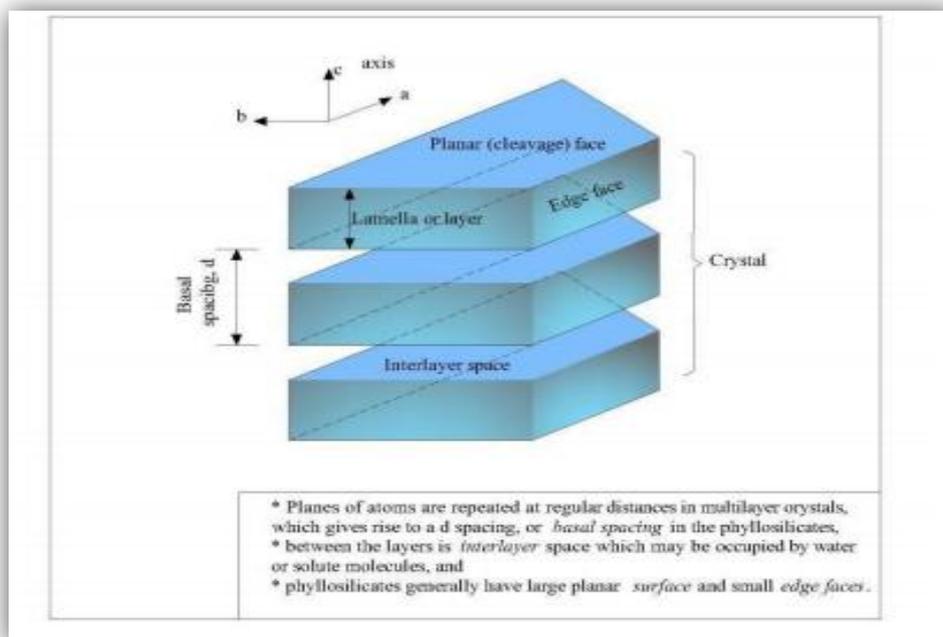


Figure I.13: Structure générale des phyllosilicates[78].

I.3.2 Structure et classification des minéraux argileux

I.3.2.1 Structure des minéraux argileux

L'élément constitutif de base des argiles minéraux est le silicate SiO_4^{-4} de structure tétraédrique dans lequel un atome de Si est entouré de 4 atomes d'O (Figure I.14). Dans les phyllosilicates les tétraèdres s'agencent en partageant des oxygènes pour former un réseau hexagonal plan. Les O non partagés pointent tous dans la même direction. Les feuillets tétraédriques s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un assemblage d'octaèdres couchés sur une face, composés d'un cation central et 6O ou OH (Figure I. 14). Cette configuration permet d'accueillir des cations plus larges tels que: Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} [79].



Figure I.14: Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate[80].

Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les uns des autres par des espaces interfoliaires. Selon la disposition des feuillets, deux types d'empilements peuvent être distingués (Figure I.15). Le cas le plus simple est celui où la couche est formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, c'est le type 1:1. L'autre cas est celui où les feuillets sont disposés de la manière suivante: Te-Oc-Te ce type est noté 2:1.

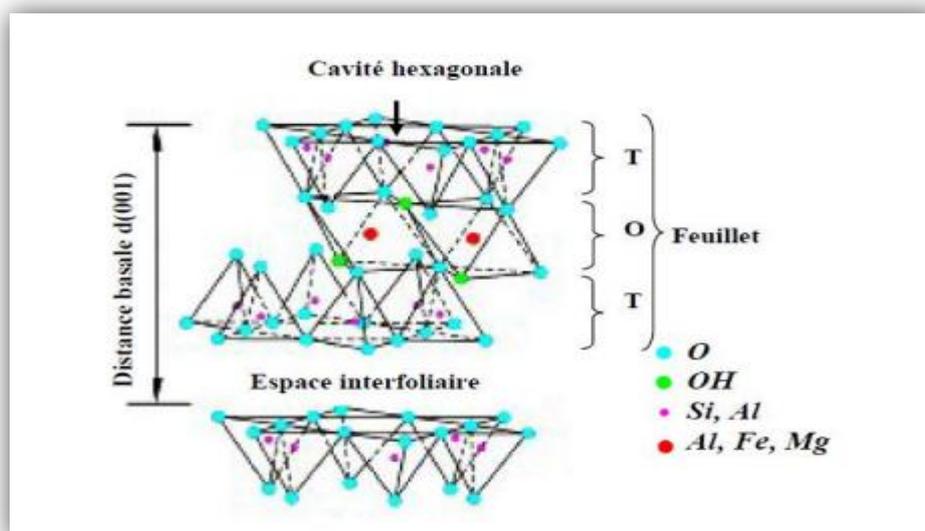


Figure I.15: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas de smectite)[77].

1.3.2.2 Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994)[81], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants[82]: 1/ la structure et la combinaison des couches ; 2/ le type de cations octaédriques ; 3/ la charge de la couche interfoliaire;4/ la nature des éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau). Des critères additionnels peuvent aussi être considérés comme: 5/ le polytypisme (ou mode d'empilement), 6/ la composition chimique, 7/le type de couches et la nature des empilements dans les familles interstratifiées régulières ou désordonnées [83], On distingue ainsi 4 groupes[84]:

Minéraux à 7Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1, correspondent au groupe de la kaolinite.

Minéraux à 10Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1, l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes:

Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d = 10 \text{ \AA}$ avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.

Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d = 15 \text{ \AA}$ [85].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Minéraux à 14Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaire, le cas des chlorites ;

Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles, correspondent au groupe du chlorite[78].

I.3.3 Les différentes familles de minéraux argileux

I.3.3.1 Les Kaolins

A. Définition

Les kaolins sont des roches composées en grande partie de la kaolinite, l'halloysite, la dickite, et la nacrite. Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite. La kaolinite est un phyllosilicate TO di-octaédrique, appartenant à la famille des argiles, constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique (T) siliceuse en alternance avec une couche octaédrique (O) alumineuse sous la formule chimique: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ [86]. (Figure I.16).

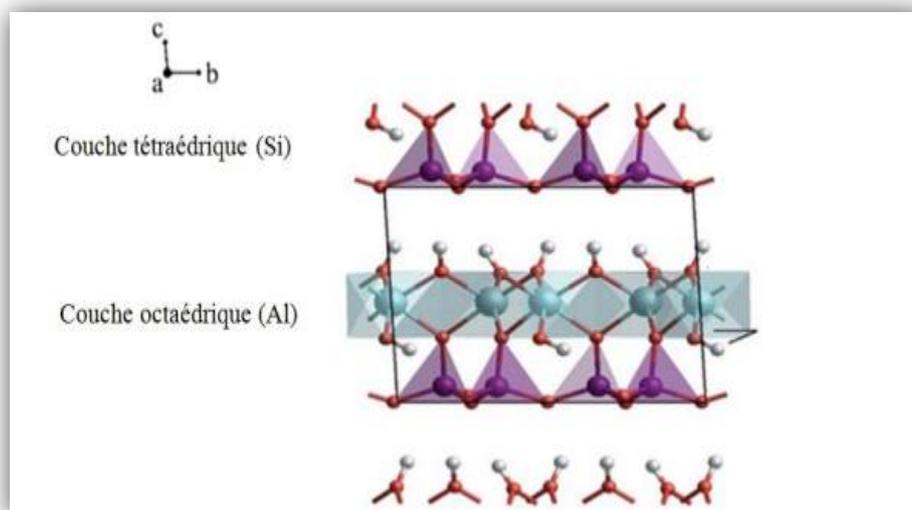


Figure I.16: Représentation schématique de la structure d'une feuille de kaolinite [87].

B. Structure et composition chimique

La matière première, principalement utilisée dans notre étude, est le kaolin qui est constitué essentiellement de kaolinite. La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacant). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations

Chapitre I : Synthèse bibliographique

d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques: $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium[88]. C'est la position des sites vacants qui permet de différencier les minéraux de type 1: 1 : kaolinite dickite et nacrite. Les faces basales sont de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact.

C. Utilisation

La kaolinite est largement utilisée en céramique. Elle est aussi utilisée par voie orale, elle permet de traiter certains troubles digestifs. Elle tapisse la muqueuse gastro-intestinale, la protège, aide à sa cicatrisation et absorbe les toxines présentes dans le tube digestif (elle a en effet un fort pouvoir absorbant). Ainsi la kaolinite est excellente pour les problèmes d'estomac, de ballonnements et de transit trop rapide.

La kaolinite calcinée est utilisée dans la lutte biologique contre le puceron cendré du pommier [88].

D. Morphologie

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Figure I.17 (a)), souvent allongées et parfois réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (Figure I.17 (b)). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre étant compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200nm[88].

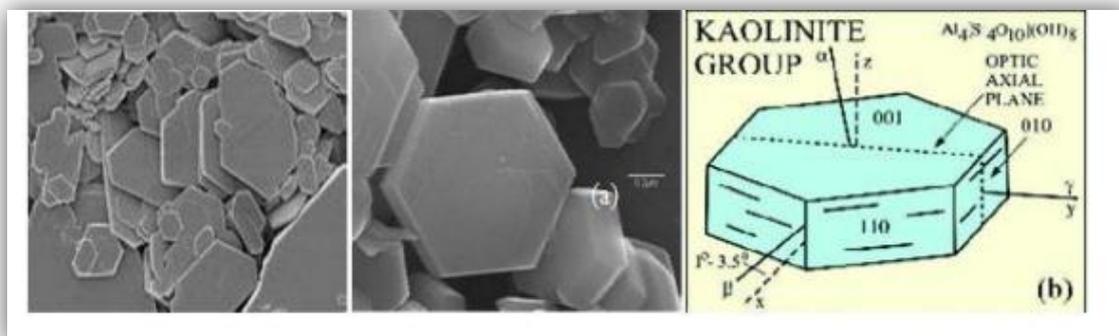


Figure I.17: (a): Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (b): Représentation d'une plaquette de kaolinite.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

E. Halloysite

Elle est formée de feuillets de Kaolinite séparés par des couches d'eau, sa formule chimique est $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot n H_2O$ (avec $n=4$), la distance du grand espacement réticulaire devient 10 Å, mais par chauffage l'eau peut être chassée et on retrouvera celle de la Kaolinite 7Å. Cette Halloysite déshydratée s'appelle la métahalloysite. Au microscope électronique, l'Halloysite présente souvent l'aspect de tubes qui sont dus à l'enroulement des feuillets [78,89].

F. Formation

Les kaolins primaires ou kaolins résiduels de kaolinite

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques comme le cas du kaolin de Tamazert (Est algérien), sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant les eaux de la surface de l'écorce terrestre. Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie [90], ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et donc la formation de la kaolinite. Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite. D'après Helgeson et Mackenzie [90], dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques et donc la formation de la kaolinite.

Les kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins secondaires (le cas du kaolin de Djebel Debbagh, Est algérien), peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires.

Djebel Debbagh (DD3)

Le gisement de kaolinite de Djebel Debbagh se situe au Nord-est de l'Algérie. C'est un type d'argiles du type kaolinitiques contenant de l'halloysite. La région de Djebel Debbaghest une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet duquel se trouvent de nombreux karsts contenant des argiles. La formation des karsts et leur comblement par des

Chapitre I : Synthèse bibliographique

argiles sont respectivement datés du paléocène et de l'éocène continental qui a suivi les mouvements orogéniques alpins (Figure I.18). Les argiles proviendraient de dépôts argileux détritiques sénoniens (début Eocène) proches. Il n'y a pas de structure sédimentaire visible dans le dépôt. Ces kaolins contiennent localement des oxydes de fer et de manganèse qui le colorent en gris ou noir. La transformation en halloysite est locale et n'affecte pas toutes les poches karstiques[91]. L'étude de Cristophe and Assasi[92], montrent que la transformation kaolinite-halloyiste s'est faite à basse température, par des apports d'eaux météoriques riches en embruns. Il s'agit donc d'un kaolin secondaire altéré.

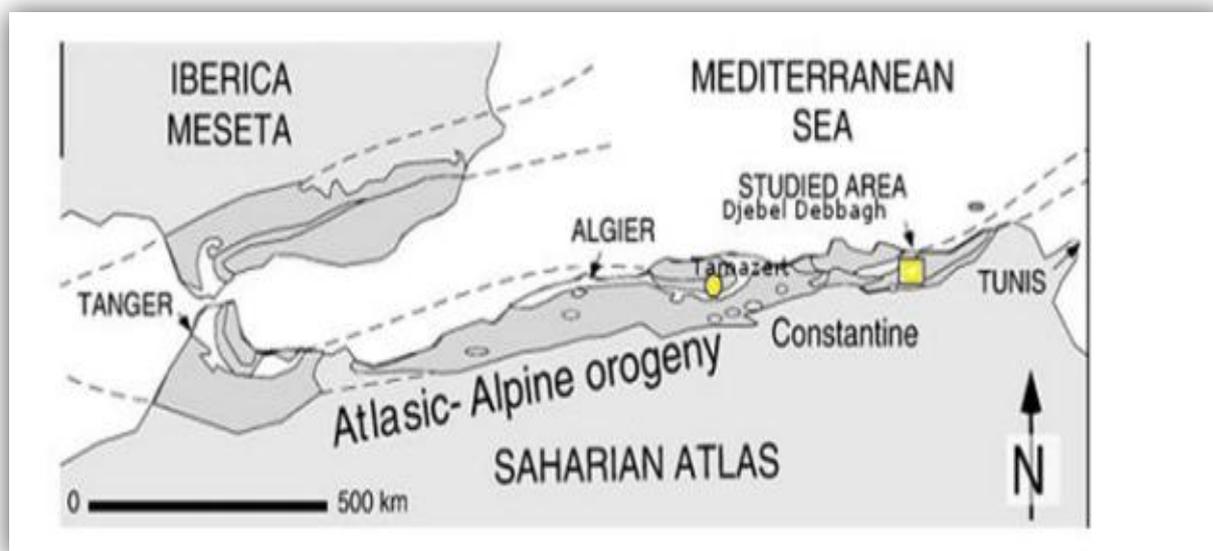


Figure I.18: Situation géographique du gisement de Tamazert et de Djebel Debbagh.

G. Applications

De par ses propriétés, le kaolin entre en jeu dans de nombreuses applications. C'est un minéral qui reste chimiquement inerte sur une plage de pH relativement large (de pH 4 à pH 9) [93] et qui possède une excellente propriété de couverture pour des utilisations en tant que pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Plastique et non abrasif, il possède une faible conductibilité thermique et électrique. Ses deux plus importantes applications sont, après cuisson au-dessus de 1000°C, la production de produits céramiques (porcelaine, faïence ...) et, à l'état brut, il est utilisé dans l'industrie papetière pour la fabrication du papier couché. A des degrés moindres, il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication de peintures, le caoutchouc, dont il améliore la résistance mécanique et comme armature de renforcement des fibres de verre.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.5: Utilisations industrielles du kaolin, rôle d'utilisation[94].

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre
Charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
Matière	Catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie
Première	du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimique d'aluminium, production des zéolites
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits pharmaceutique, produit de beauté, tannerie de cuirs.

I.4 Les matériaux mésoporeux (SBA-15)

I.4.1 Introduction

En 1998 [95], un groupe des chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA- 15, en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres (connus par la marque commerciale : Pluronic BASF, USA) en milieu fortement acide.

Les matériaux mésoporeux SBA-15 sont décrits par une structure hexagonale et présentent des tailles de pores uniformes très élevées dans une gamme allant de 46 à 300 Å avec des épaisseurs de mur allant de 31 à 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériaux MCM-41 ce qui leur confère une meilleure stabilité hydrothermique [95].

Les matériaux mésoporeux existent depuis très longtemps. En effet des structures possédant des ouvertures plus larges que les zéolithes peuvent être préparées par simple polymérisation d'espèces majoritairement silicatées en condition hydrothermale (procédé sol gel par exemple). Néanmoins ces composés ne possèdent pas les propriétés remarquables des zéolithes à savoir une grande surface spécifique, une structure régulière et des tailles de pores uniformes. Toutes ces propriétés sont capitales pour des applications catalytiques. Il est connu

Chapitre I : Synthèse bibliographique

que les surfactants, molécules amphiphiles peuvent s'agglomérer sous forme d'assemblages supramoléculaires (micelles) dont la taille se situe dans la gamme mésométrique. L'idée est d'utiliser ces micelles pour diriger la formation d'un réseau inorganique 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'accès des molécules aux sites actifs les chercheurs ont orienté leurs travaux vers la synthèse de matériaux possédant des pores uniformes avec des tailles plus importantes [96](Figure I.19).

Cette nouvelle famille de composés siliciques et aluminosiliciques mésoporeux notés M41S possèdent de très hautes surfaces spécifiques (de l'ordre de 1000 m²/g) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 15 à 100 Å ; la taille finale des pores peut être modifiée à loisir en changeant la longueur de la chaîne des tensioactifs utilisés[97,98], et /ou ajoutant des molécules organiques auxiliaires permettant de « gonfler » les micelles[99]. Ces composés résultent de l'interaction d'espèces inorganiques (silicates, aluminosilicates) et d'une structure micellaire produite par un agent tensioactif organique.

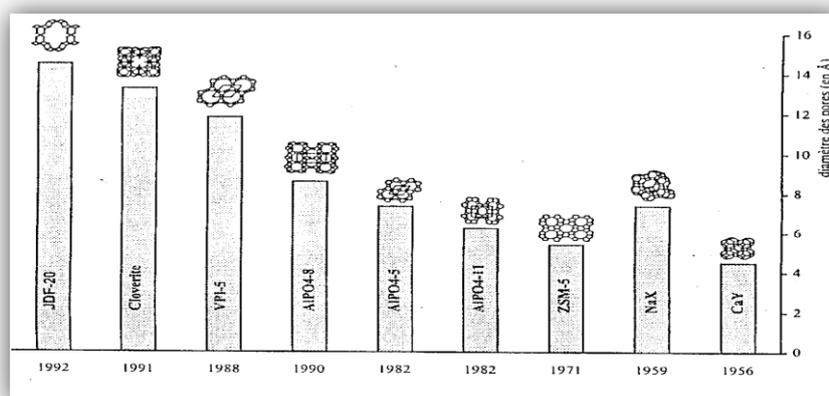


Figure I.19: Ouverture de pores de différents tamis moléculaires[100].

Un mécanisme de structuration faisant intervenir une « phase cristal liquide » [Liquid Crystal Templating (LCT)] est proposé. Suivant les conditions de préparation et notamment, de la concentration en tensioactifs utilisées, il est possible d'obtenir des matériaux décrits par des structures hexagonales (MCM-41), cubiques (MCM-48), ou bien encore lamellaires

Chapitre I : Synthèse bibliographique

(MCM-50) (Figure I.20). Compte tenu des difficultés d'obtention et /ou de stabilité thermique des mésophases cubiques et lamellaires la majorité des travaux s'est orientée vers les matériaux de structure hexagonale. Les matériaux mésoporeux font l'objet d'un nombre impressionnant et sans cesse croissant de publications ce qui montre tout l'intérêt porté à ce type de matériaux dans le domaine de la chimie, la physique et la technologie. Afin de mieux appréhender la chimie des matériaux mésoporeux, il nous a paru nécessaire de faire un bref rappel sur la chimie des surfactants et celle des silicates en solution aqueuse.

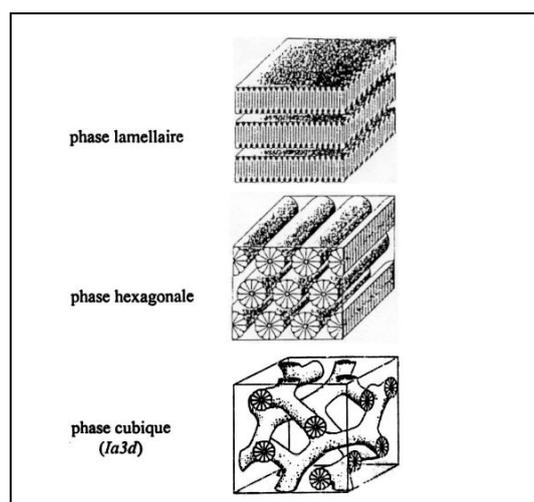


Figure I.20: Différentes phases possibles pour les matériaux mésoporeux.

I.4.2 Généralités sur les surfactants

Les surfactants sont des entités qui possèdent un caractère amphiphile: ils sont constitués d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (Figure I.21). 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. Comme molécules amphiphiles, nous pouvons citer les acides carboxyliques, qui ont pour formule générale $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ou les phospholipides, qui sont les principaux constituants des membranes cellulaires. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau-air, les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a pour conséquence de modifier l'énergie de l'interface. Pour cette raison, les molécules amphiphiles sont également appelées tensioactifs ou surfactants (Surface Active Agents).

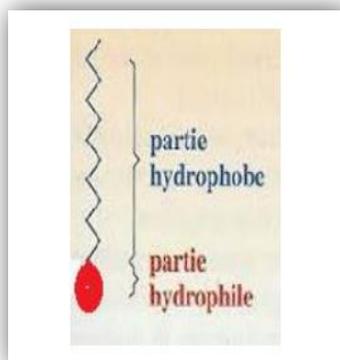


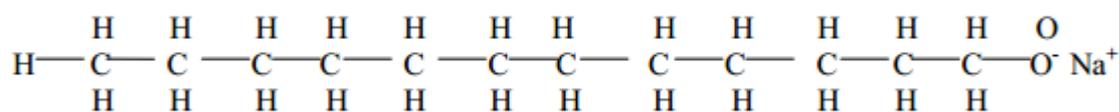
Figure I.21: Schéma simplifié d'une molécule amphiphile.

I.4.3 Classification des surfactants

Les surfactants sont classés en trois catégories[101]:

I.4.3.1 Surfactants anioniques

Un surfactant anionique est le produit de réaction d'un composé organique tel un acide ou un alcool de masse moléculaire élevée avec un composé minéral tel que l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, donnant un produit où la partie organique de la molécule (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule (l'ion de sodium ou de potassium) a une charge positive ; citons comme exemple le savon qui est un surfactant anionique de la structure suivante :



Actuellement, la plupart des agents anioniques sont issus des matières premières du pétrole. Parmi les surfactants anioniques on peut citer les alcanes sulfonates.

I.4.3.2 Surfactants cationiques

Les surfactants cationiques sont formés dans les réactions où les halogénures alkyliques réagissent avec des amines primaires, secondaires, ou tertiaires; la partie insoluble

Chapitre I : Synthèse bibliographique

dans l'eau de la molécule a une charge positive et la partie hydrosoluble de la molécule est négativement chargée ; ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire :

Exemple : le chlorure de dodécyltriméthylammonium $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+Cl^-$, le bromure d'hexacéthyltriméthylammonium $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+Br^-$.

I.4.3.3 Surfactants neutres

Les agents tensio-actifs non ioniques ont un équilibre entre les parties hydrophobe /hydrophile où il n'y a ni charge négative ni positive dans l'une ou l'autre partie de la molécule. On peut citer comme exemple les substances polyéthoxylées : $R(OCH_2-CH_2)_nOH$, produits de condensation d'un alcool ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène; R est la partie hydrophobe tandis que la partie hydrophile est constituée de l'hydroxyde et de la chaîne polyéthoxylé de surfactant neutres. On peut citer comme surfactant neutre le tribloc copolymère $((PEO)_{20}-(PPO)_{70}-(PEO)_{20})$ où la partie hydrophobe est le polypropylène oxyde et la partie hydrophile est le polyéthylène oxyde. Ces tensioactifs sont utilisés pour générer les associations organiques / inorganiques conduisant à des gels structurés. (Figure I. 22).

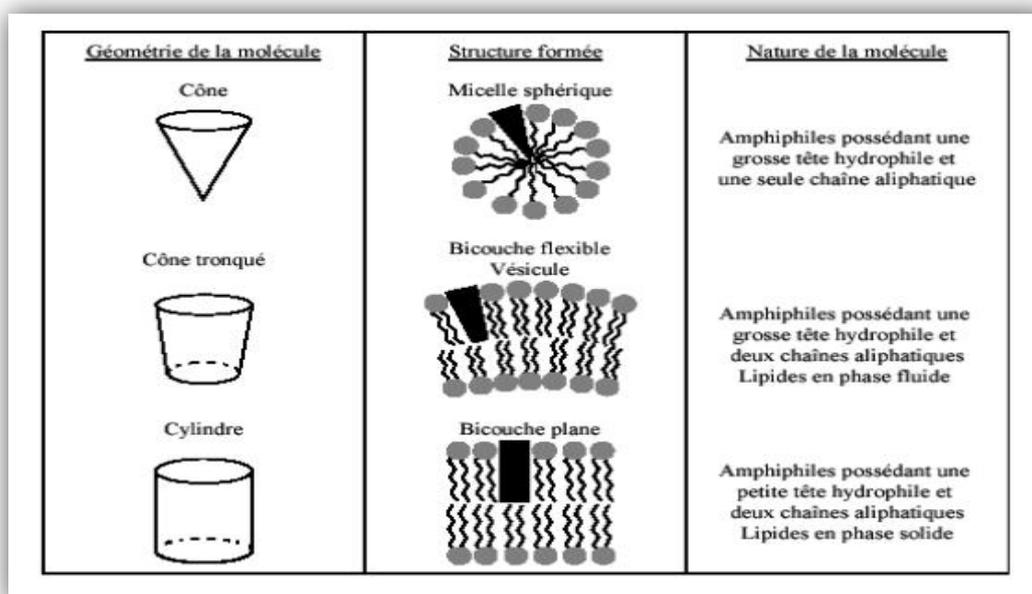


Figure I.22: Quelques structures que peuvent former les molécules amphiphiles en fonction de leur géométrie [102].

I.4.4 Procédé général de synthèse de SBA-15

Dans une préparation typique, le tribloc copolymère est additionné à une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} < 1$ (au-dessous du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} = 2$)). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS) ; le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné, Le solide est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante. L'échantillon subit ensuite une calcination à 500°C sous un flux continu d'air.

I.4.5 Mécanisme de formation du matériau SBA-15

Le matériau mésoporeux SBA-15 est synthétisé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mechanism) [103]. Le principe du CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique (Si) autour de micelles de tensioactif dans une solution aqueuse très acide selon le procédé sol-gel. Le processus de formation du matériau SBA-15 est représenté sur la Figure I.23.

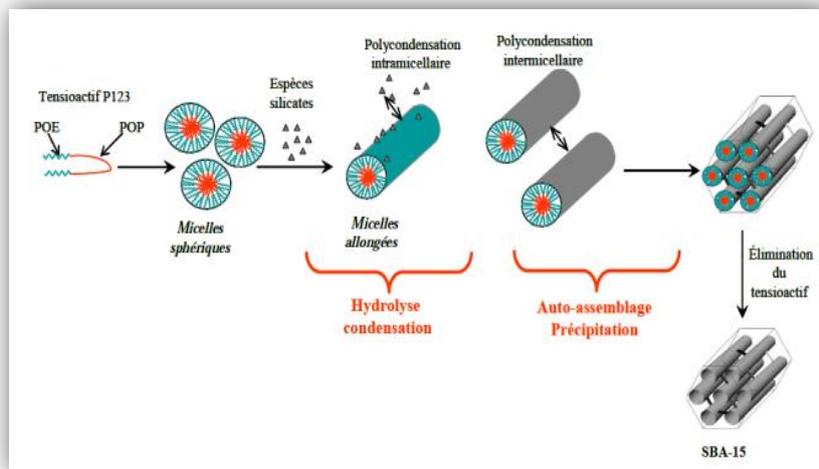


Figure I.23: Schéma de synthèse d'un matériau mésoporeux de type SBA-15.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de formation de matériaux de type SBA-15 en suivant l'évolution du système précurseur en fonction du temps à l'aide de techniques de caractérisation [104-106]. Zhobenko et al [106] ont suivi à l'aide de mesures de SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) et de SANS (Small Angle Neutron Scattering) in situ les premières étapes de formation de la SBA-15. Le mécanisme qu'ils proposent repose sur trois étapes majeures. Les expériences réalisées avec le SANS démontrent que seules des micelles sphériques sont présentes durant la première étape de la

Chapitre I : Synthèse bibliographique

réaction. Dans la seconde étape, des micelles hybrides organique inorganique se forment et deviennent cylindriques avant précipitation. Durant la troisième étape, l'agrégation de ces micelles pour former une structure hexagonale en deux dimensions a lieu, confirmant que la précipitation est le résultat de l'auto-assemblage de micelles cylindriques. Le processus est achevé par la condensation et la réticulation des espèces silicates conduisant à une mésostructure organisée de type SBA-15.

Il est clair que la composition initiale du mélange réactionnel, la température de synthèse, la durée de chaque étape de synthèse, la longueur des chaînes du tribloc copolymère (pluronic), la concentration du tribloc copolymère, la source de la silice, le pH du milieu réactionnel, l'addition d'un co-solvant organique et bien d'autres paramètres vont avoir un effet direct sur le mécanisme de formation du matériau mésoporeux de type SBA-15 .

Partie 3 : L'application des nanoparticules supportées sur les matériaux nanoporeux en catalyse

I.1 Les nanoparticules supportées

Le catalyseur est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Par la suite, on entendra par le terme de « catalyseur » un solide constitué de grains d'une centaine de micromètres contenant des nanoparticules métalliques sous forme d'oxyde ou de métal natif. L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées. L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté. Les catalyseurs supportés sont très utilisés à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que : la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine[107].

I.2 Critères de choix d'un bon catalyseur

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de propriétés fondamentales: l'activité, la stabilité[108]. Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé :

- La morphologie (forme et dimension des grains).
- La résistance mécanique.
- La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).
- Les supports de catalyseurs les plus utilisés sont la silice, l'alumine, les zéolithes.

I.3 Préparation des catalyseurs

Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Les techniques de base de la préparation des catalyseurs métalliques supportés sont les suivantes:

I.3.1 Echange cationique

Cette méthode repose sur le remplacement (échange) d'espèces cationiques (cations, protons) présentes à la surface du solide par des espèces cationiques du précurseur du métal. Le solide est ensuite récupéré puis prétraité.

I.3.2 Co-précipitation

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Le sel métallique et le support sont précipités en même temps puis calcinés en milieu aéré. Il se forme ainsi un oxyde finement dispersé dans la matrice du support. Comme la phase active du catalyseur est le matériau métallique à l'état de valence zéro, l'oxyde métallique obtenu est ensuite traité généralement par l'hydrogène pour le réduire [109]. L'interaction métal-support est complètement sous forme d'oxyde. C'est pour cela que la charge métallique n'engendre aucune perte de volume poreux ou de surface spécifique. Il a été constaté que l'activité spécifique décroît lorsque la charge en métal augmente [109].

I.3.3 Imprégnation

L'imprégnation en voie humide consiste en la mise en contact du support avec la solution contenant le précurseur métallique pendant un temps donné. Elle peut être mise en œuvre de deux façons selon la quantité de solution contenant le précurseur métallique employée: soit par plusieurs imprégnations successives, soit par imprégnation par une solution dont la concentration en précurseur est en excès. Le choix entre ces deux possibilités repose principalement sur deux contraintes : la taille du support (utilisation de grosses billes dans le premier cas et de grains plus fins dans le deuxième) et le prix de la solution contenant

Chapitre I : Synthèse bibliographique

le précurseur métallique (perte de solution non négligeable lors de l'imprégnation par une solution en excès). Ces deux voies sont: l'imprégnation avec et sans interaction.

I.3.4 Précipitation

On définit la précipitation comme étant l'obtention d'un solide à partir d'un liquide. Le précipité est en effet le précurseur du catalyseur ou du support. Le principe de cette technique consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur les particules d'un support en poudre par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Après l'étape de précipitation, le matériau est filtré, lavé et séché.

I.3.5 Séchage

L'étape de séchage qui suit l'imprégnation a ici le même but que lors de la préparation de catalyseurs supportés par précipitation : éliminer le solvant contenu dans le solide humide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison, avant de réaliser le séchage proprement dit, des moyens mécaniques de séparation solide-liquide sont employés (filtration, centrifugation) afin d'éliminer une grande partie du solvant. Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, les liaisons créées entre le support et le précurseur sont fortes et le séchage n'aura donc aucun autre effet que d'évaporer le solvant. En revanche, dans le cas d'une imprégnation sans interaction, cette étape est très importante car elle pourra redistribuer les éléments actifs déposés dans la porosité des grains du support, la vitesse de séchage joue un rôle sur la répartition des éléments actifs. Nous distinguons deux types de séchage : Un séchage opéré dans les conditions douces et un séchage rapide (où le produit présente des hétérogénéités tant au niveau macroscopique (couleur des grains hétérogènes) que microscopique (mauvaise répartition vérifiée par une baisse de réactivité).

I.3.6 Calcination

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage et permet, selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction[110].

I.4 La description de l'acte catalytique

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation; ces étapes sont les suivantes: 1- Diffusion des réactifs sur le catalyseur. 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur. 3- Interaction en surface des réactifs adsorbés. 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur. 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur. Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux, tandis que les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite (Figure I.24).

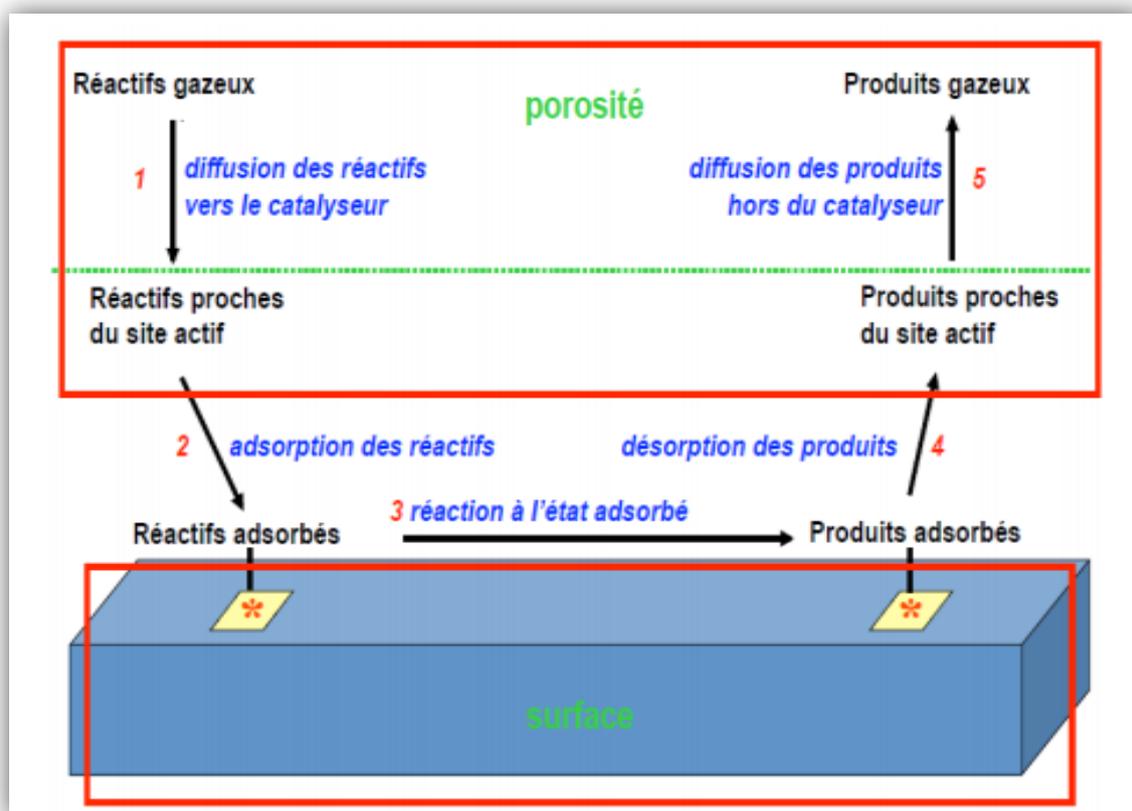


Figure I.24: Les cinq étapes d'une réaction catalytique[111].

I.5 La catalyse par les métaux

I.5.1 Introduction

La catalyse par les métaux représente près de 70 % de tous les procédés catalytiques car elle intervient dans la chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie, chimie de spécialité et chimie fine), dans la production d'énergie (production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de dépollution de l'air et de l'eau). Les catalyseurs métalliques traditionnels sont à base de métaux des groupes 8 à 11 (Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag). Ces métaux, supportés ou non, seuls ou alliés à d'autres métaux promoteurs, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études sur leur préparation, caractérisation, mécanismes d'action et applications dans tous les domaines cités plus[112].

I.5.2 Les nanoparticules de ruthénium supportées

Les silices mésoporeuses commandées avec différentes tailles de pores et structures de pores, y compris MCM-41, MCM-48, SBA-15 et KIT-6, contenant des nanoparticules de Ru dispersées ont été comparées pour la réaction PROX. Leurs performances catalytiques sont étroitement liées à la structure des pores du support, à la réductibilité du Ru, à la dispersion du Ru et à l'interaction Ru-support. La structure de pores interconnectés en 3D prévaut sur la structure de pores rectilignes 2D en termes de diffusion plus rapide des réactifs, tandis que la tendance à la réductibilité de Ru détermine son activité de surface. Les dispersions des nanoparticules de Ru suivent l'ordre suivant: Ru / KIT-6 < Ru / SBA-15 < Ru / MCM-48 < Ru / MCM-41, et résultent des différentes interactions Ru-support pour diverses silices. La sélectivité en CO₂ suit le même ordre que la dispersion de Ru. Ru / MCM-41 peut maintenir sa sélectivité élevée en CO₂ sur une large plage de températures de réaction [113].

I.5.2.1 Les nanoparticules de ruthénium supportées sur la zéolithe

Compte tenu de leurs caractéristiques structurales et de leurs propriétés acides, les catalyseurs métalliques à base de zéolithe ont fait l'objet de nombreuses recherches [114,115]. Des nanoclusters de ruthénium incorporés dans une zéolithe de type FAU ont été mis en évidence par leur réactivité et leur stabilité supérieures dans l'hydrogénation catalytique des aromatiques substitués benzène et méthyle purs[116]. Les cavités de la zéolithe améliorent fortement la stabilité des nanoparticules de ruthénium provenant de l'agglomération, ce qui donne une résistance à la perte d'activité et à la durée de vie catalytique[116]. En outre l'effet

Chapitre I : Synthèse bibliographique

de l'acidité joue un rôle important dans l'activité intrinsèque des catalyseurs supportés sur la zéolithe dans les réactions catalytiques. Des nanoparticules de ruthénium supportées par la zéolithe Y se sont avérées catalyser l'hydrogénation du xylose en xylitol, les sites acides faibles de la zéolithe HY à haute teneur en silice sont responsables de la haute sélectivité pour le produit visé [117]. Le même effet a également été observé dans l'hydrogénation du D-glucose en D-sorbitol [118] et de l'acide lévulinique en acide pentanoïque [119] sur des nanoparticules de ruthénium supportées par la zéolithe HY. De plus, la zéolithe micro-mésoporeuse hiérarchique, connue en tant que catalyseur en sélectivité de forme dans le procédé de craquage catalytique fluide [120]. Dans le procédé Fischer-Tropsch, les nanoparticules de ruthénium supportées par une zéolithe mésoporeuse présentent une sélectivité supérieure pour les hydrocarbures C5-C11 par rapport au support de la zéolithe microporeuse; cela est dû aux mésopores générés et la faible acidité de la zéolithe avec effet de suppression sur le craquage consécutif [121].

1.5.2.2 Les nanoparticules de ruthénium supporté sur les argiles

Plusieurs travaux ont cité les applications des catalyseurs sur argile dans la synthèse en chimie fine [122-125]. S. Wang et col [126] ont étudié le reformage sec du méthane par CO₂ sur une série de catalyseurs à base de nickel supporté sur différentes argiles: (5%)Ni/Al-PILC, (5%)Ni/Bentonite et (5%)Ni/(montmorillonite-pure). Sachant que les smectites, en tant que classe représentative de minéraux, connues pour leurs propriétés gonflantes sont les plus étudiées en catalyse. Les composés aluminosilicates trouvent également des applications dans des réactions d'oxydation de déshydrogénation, et de déshydratation des alcools et composés aromatiques [127-132]. Ainsi, S. Zuo et R. Zhou [133] ont étudié l'oxydation du benzène sur des catalyseurs supportés au palladium. Les supports utilisés sont une montmorillonite sodique (Na-mmt où mmt=montmorillonite), une montmorillonite intercalée à l'aluminium (Al-PILC), une Al-PILC dopée au cérium (6%Ce/Al-PILC) et une Na-mmt dopée au cérium (6%Ce/Na-mmt). Dans le processus d'hydrogénation catalytique, les nanoparticules de Pt [134], Rh [135] et Ni [136] sur support de montmorillonite se sont révélées extrêmement efficaces. Par ailleurs, R. Issaadi et col [137], ont mis à profit les propriétés acido-basiques des catalyseurs au palladium 1%Pd/Al-MNa, 1%Pd/Al-MH et 1%Pd/Zr-MS, supporté sur des montmorillonites modifiées : (i) Al-MH (montmorillonite activée par acide H₂SO₄), (ii) Al-MNa (montmorillonite sodique intercalée par Al) et (iii) Zr-MS (montmorillonite sodique intercalée par Zr), dans les réactions de déshydratation et de déshydrogénation de l'isopropanol en propène, diisopropylether et acétone. Ces auteurs ont montré que la présence

Chapitre I : Synthèse bibliographique

de la fonction métallique est responsable de l'activité déshydrogénante des catalyseurs conduisant à la formation de l'acétone. Une autre étude a montré qu'un catalyseur de Ru supporté utilisant la montmorillonite modifiée par le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) présente une activité et une sélectivité élevées dans l'hydrogénation de la quinoléine [138]. Notre étude sur les nanoparticules de ruthénium supportées sur le kaolin DD3 est une première.

I.5.3 Les catalyseurs d'iridium

Un élément important des métaux de transition, l'iridium a attiré, beaucoup d'intérêt ces dernières années dans son application à la catalyse [139,140,141] en marquage fluorescent [141], la détection moléculaire [142,143], et revêtements biocompatibles des endoprothèses coronaires [144]. Dans le domaine de catalyse, le catalyseur à base d'iridium a été reconnu comme un candidat exceptionnel en raison de sa forte activité, de sa stabilité et de sa stéréosélectivité [145,146]. Parmi tous les électro-catalyseurs à base de métaux nobles, seul l'iridium a fait l'objet d'une activité élevée pour la réaction de réduction d'oxygène et la réaction de dégagement d'oxygène dans les conditions acides [147]. Dans les nanomatériaux à base d'iridium ont montré différentes propriétés physiques et chimiques basées sur leur rapport surface/volume élevé et leur densité élevées de sites actifs [148,149], et cela favorise l'exploration des nouvelles propriétés et potentiels des nanomatériaux à base d'iridium. Notre étude menée sur les nanoparticules d'iridium supportées sur le kaolin DD3 est une première.

I.5.4 La Réaction d'oxydation

Pendant de nombreuses années, une attention particulière a été portée au développement de systèmes catalytiques hétérogènes utilisant des oxydants propres, bon marché, facilement disponibles et efficaces en atomes, tels que l'oxygène moléculaire dans des conditions douces [150-154]. Du point de vue thermodynamique, les réactions d'oxydation avec l'oxygène moléculaire sont favorables. Cependant, pour des raisons cinétiques, très peu d'études convaincantes ont été rapportées dans les réactions d'oxydation sélective impliquant l'O₂.

L'oxydation partielle de molécules est très difficile sachant que les produits formés sont généralement plus réactifs que les réactifs eux-mêmes. Dans ce domaine, le principal défi consiste à concevoir des catalyseurs résistants permettant une diminution suffisante de l'énergie d'activation. Le mode de fonctionnement des catalyseurs biologiques (enzymes),

c'est-à-dire l'activation d'O₂ avec formation de formes réduites, est une source d'inspiration pour les chimistes dans ce domaine[155].

1.5.4.1 Oxydation catalytique

Dans cette partie nous nous intéresserons exclusivement aux réactions d'oxydation catalytique. Le centre métallique des catalyseurs de ruthénium concernés sont généralement de degré d'oxydation +II, rarement au-delà de +IV. Les substrats peuvent être multiples (alcools, phénols, amines, sulfures ou alcènes), et les oxydants utilisés sont variés (t-BuOOH, AcOOH, H₂O₂, Me₃SiOOSiMe₃, N-méthylmorpholine-N-oxyde ou encore pyridine-N-oxyde)[156].

Un exemple d'oxydation d'un alcool, le 1-phényléthanol, est représenté Figure 1.25.

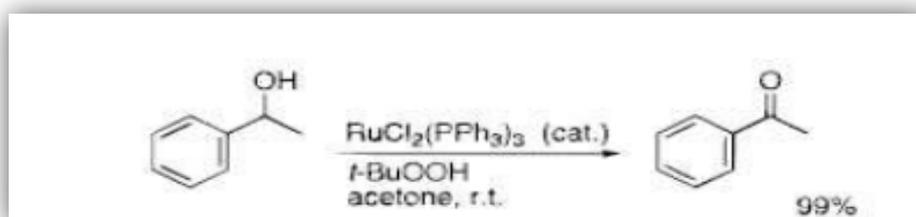


Figure I.25: Oxydation du 1-phényléthanol par $t\text{-BuOOH}$ en présence de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [157].

Pour ce type de composés, les taux de conversion obtenus après 3 heures de réaction sont généralement assez élevés : de 80 à 94 % de conversion selon la nature des substituants de la fonction alcool. Les propriétés des catalyseurs de ruthénium ont été découvertes assez tardivement, dans les années 80, avec un quart de siècle de retard sur que les catalyseurs de l'iridium. Les catalyseurs de ruthénium présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'un fort caractère photosensible d'où peut découler une grande capacité au transfert d'électrons ou d'énergie, une forte acidité de Lewis, des potentiels d'oxydoréduction relativement bas, et enfin une stabilité des espèces métalliques, que ce soit sous la forme d'oxydes métalliques, de étallacycles ou de carbènes. Ils interviennent ainsi dans de nombreuses réactions[158]:

- Hydrogénation (oléfines, aromatiques, carbonyles, ...).
- Oxydation (alcools, phénols, sulfures, amines, alcènes, ...).
- Formation de liaison C-C.

- Réactions avec O₂, CO et CO₂.

I.5.4.2 L'oxydation de l'alcool benzylique

L'oxydation sélective d'alcools primaires en aldéhydes correspondants ou les processus de clivage des liaisons CC sont des transformations organiques importantes pour la chimie de synthèse industrielle et de laboratoire[159-161], mais de nombreux oxydants stoechiométriques sont encore utilisés, tels que des composés à base de chrome (VI), manganèse (VII), osmium et même plomb (IV) [162-165], Pour les problèmes environnementaux et économiques, les réactions catalysées par les métaux utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant ont un grand potentiel en raison des propriétés inhérentes de l'O₂ d'être peu coûteux, facilement disponible et d'assurer une économie d'atome élevée. De plus, du point de vue thermodynamique, ces réactions sont favorables. Cependant, les exemples de réactions d'oxydation sélective impliquant l'O₂ sont encore peu nombreux, essentiellement pour des raisons cinétiques. En réalité, ils sont principalement inspirés par les enzymes, mais leurs performances catalytiques sont souvent moindres. Parmi les différentes stratégies d'activation de l'O₂ proposées aux chimistes, l'utilisation de teste catalyseurs en est une très peu étudiée, en particulier pour l'oxydation partielle de molécules[166-169].

Références bibliographiques

[1]a) D. Jeevitha and K. Amarnath, Chitosan/PLA nanoparticles as a novel carrier for the delivery of anthraquinone: Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity evaluation, *Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 101 (2013) 126.

b) E. Bouyer, G. Mekhloufi, V. Rosilio, J.L. Grossiord and F. Agnely, Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field, *International Journal of Pharmaceutics*, 436 (2012) 359.

[2] a) P.J. Thomas and P. O'Brien, *Nanomaterials Chemistry*, ed. C.N.R. Rao, A. Muller and A.K. Cheetham, Wiley-VCH, Weinheim, (2007) 1.

b) C.N.R. Rao, P.J. Thomas and G.U. Kulkarni, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2007).

c) C.N.R. Rao, H. Ramakrishna Matte, R. Voggu and A. Govindaraj, Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles, *Dalton Transactions*, 41 (2012) 5089.

[3] E.V. Levchenko, A.V. Evteev, T. Lorscheider, I.V. Belova and G.E. Murch, Molecular dynamics simulation of alloying in an Al-coated Ti nanoparticle, *Computational Materials Science*, 79 (2013) 316.

[4] M. Faraday, The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 (1857) 145.

[5] P. Couvreur, B. Kante, M. Roland, P. Guiot, P. Bauduin, P. Speiser, Polycyanoacrylate nanocapsules as potential lysosomotropic carriers: preparation, morphological and sorptive properties, *Journal of Pharmaceutics and Pharmacology*, 31 (1979) 331.

[6] R.H. Muller, K. Mader and S. Gohla, Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery – a review of the state of the art, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50 (2000) 161.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [7] H.L. Wong, Chemotherapy with anticancer drugs encapsulated in solid lipid nanoparticles, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59 (2007) 491.
- [8] Y.L. Liu and M. K. Shipton, Synthesis, stability, and cellular internalization of gold nanoparticles containing mixed peptide-poly (ethylene glycol) monolayers, *Analytical Chemistry*, 79 (2007) 2221.
- [9] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche and A. Addou, Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 304.
- [10] J.L. Yan, M.C. Estqvez, J.E. Smith, K. Wang, L. Wang and W. Tan, Dye-doped nanoparticles for bioanalysis, *Nano Today*, 2 (2007) 44.
- [11] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila and J.M. Tsay, Quantum dots for live cells, in vivo imaging and diagnostics, *Science*, 307 (2005) 538.
- [12] K. Philippot and B. Chaudret, Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles, *Comptes Rendus Chimie*, 6 (2003) 1019.
- [13] B. Chaudret, Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization, *Comptes Rendus physique*, 6 (2005) 117.
- [14] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, Influence of Mg and Ce addition to ruthenium based catalysts used in the selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes, *Applied Catalysis A: General*, 205 (2001) 227.
- [15] S. Yang, M. Besson and C. Descorme, Catalytic wet air oxidation of succinic acid over Ru and Pt catalysts supported on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 1.
- [16] M. Sudhakar, G. Naresh, G. Rambabu, C. Anjaneyulu, A.H. Padmasri, M.L. Kantam and A. Venugopal, Crude bio-glycerol as a hydrogen source for the selective hydrogenation of aromatic nitro compounds over Ru/MgLaO catalyst, *Catalysis Communications*, 74 (2016) 91.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [17] I.E. Ertas, M. Gulcan, A. Bulut, M. Yurderi and M. Zahmakiran, Metal-organic framework (MIL-101) stabilized ruthenium nanoparticles: Highly efficient catalytic material in the phenol hydrogenation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 226 (2016) 94.
- [18] Z. Kowalczyk, K. Stołeczki, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, E. Wilczkowska, and Z. Karpiński, Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios, *Applied Catalysis A: General*, 342 (2008) 35.
- [19] P. Panagiotopoulou, N. Martin and D.G. Vlachos, Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO₂/C catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392 (2014) 223.
- [20] G.C. Bond and A.D. Hooper, Modification of ruthenium catalysts for alkane hydrogenolysis, *Applied Catalysis A: General*, 191 (2000) 69.
- [21] P.K. Vanama, A. Kumar, S.R. Ginjupalli, V.R.C. Komandur, Vapor-phase hydrogenolysis of glycerol over nano structured Ru/MCM-41 catalysts, *Catalysis Today*, 250 (2015) 226.
- [22] S.E. Siporin and R.J. Davis, Use of kinetic models to explore the role of base promoters on Ru/MgO ammonia synthesis catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 359.
- [23] A. Basinska, R. Klimkiewicz and F. Domka, Ru/Fe₂O₃ catalysts in *n*-butanol conversion, *Applied Catalysis A: General*, 207 (2001) 287.
- [24] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, J.A. Anderson and A. Guerrero-Ruiz, Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 202 (2000) 183.
- [25] V.V. Costa, M.J. Jacinto, L.M. Rossi, R. Landers and E.V. Gusevskaya, Aerobic oxidation of monoterpenic alcohols catalyzed by ruthenium hydroxide supported on silica-coated magnetic nanoparticles, *Journal of Catalysis*, 282 (2011) 209.
- [26] N. Perkas, D.P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken and M. Besson, Platinum and ruthenium catalysts on mesoporous titanium and zirconium oxides for the catalytic wet air oxidation of model compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 121.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [27] L. Oliviero, J. Barbier, D. Duprez, H. Wahyu, J.W. Ponton, I.S. Metcalfe and D. Mantzavinos, Wet air oxidation of aqueous solutions of maleic acid over Ru/CeO₂ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35 (2001) 1.
- [28] N. Li, C. Descorme, and M. Besson, Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 262.
- [29] J. Okal and M. Zawadzki, Catalytic combustion of butane on Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 22.
- [30] D. Kishore and A.E. Rodrigues, Catalytic oxidation of isophorone to ketoisophorone over ruthenium supported MgAl-hydrotalcite, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1156.
- [31] E.G. Rightor and T.J. Pinnavaia, Stem studies of ruthenium dispersed on a pillared clay Fischer-Tropsch catalyst, *Ultra microscopy*, 22 (1987) 159.
- [32] M. Lenarda and R. Ganzerla, Chemistry of [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ (ruthenium red) intercalated in a smectite clay: thermal behaviour, reactivity with CO and CO/H₂, catalytic activity, *Journal of molecular catalysis*, 67 (1991) 295.
- [33] M. Lenarda, R. Ganzerla, L. Storaro, S. Enzob and R. Zanom, Bifunctional catalysts from pillared clays: Vapour phase conversion of propene to acetone catalyzed by iron and ruthenium containing aluminum pillared bentonites, *Journal of molecular Catalysis*, 92 (1994) 201.
- [34] Y.-H. Zhao, Y.-J. Wang, Q.-Q. Hao, Z.-T. Liu and Z.-W. Liu, Effective activation of montmorillonite and its application for Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium promoted cobalt, *Fuel Processing Technology*, 136 (2015) 87.
- [35] M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla and R. Bertoncello, Synthesis, characterization and catalytic activity of ruthenium containing aluminum pillared bentonites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 144 (1999) 151.
- [36] V. Srivastava, Ru-exchanged MMT Clay with Functionalized Ionic Liquid for Selective Hydrogenation of CO₂ to Formic acid, *Catalysis Letters*, 144 (2014) 2221.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [37] C. Zanin, E. Jordao, D. Mandelli, A. Figueiredo, A. Carvalho and V. Oliveira, Hydrogenolysis of glycerol to alcohols catalyzed by transition metals supported on pillared clay, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 115 (2015) 293.
- [38] F.C.A. Figueiredo, E. Jordao, R. Landers and W.A. Carvalho, Acidity control of ruthenium pillared clay and its application as a catalyst in hydrogenation reactions, *Applied Catalysis A: General*, 371 (2009) 131.
- [39] A. Romero-Perez, A. Infantes-Molina, A. Jiménez-Lopez, E.R. Jalil, K. Sapag and E. Rodriguez-Castellon, Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions, *Catalysis Today*, 187 (2012) 88.
- [40] P.Y. Liang, P.W. Chang, C.M. Wang, Can clay emit light Ru(bpy)₃²⁺-modified clay colloids and their application in the detection of glucose, *Journal of Electro-analytical Chemistry*, 560 (2003) 151.
- [41] J.W.H. Smith, J.V. Romero, T.R. Dahn, K. Dunphy, L.M. Croll and J.R. Dahn, The effect of co-impregnated acids on the performance of Zn-based broad spectrum respirator carbons, *Journal of Hazardous Materials*, 235 (2012) 279.
- [42] A.B. Boricha, H.M. Mody, H.C. Bajaj and R.V. Jasra, Hydrogenation of benzene over ruthenium-exchanged montmorillonite in the presence of thiophene, *Applied Clay Science*, 31 (2006) 120.
- [43] S. Miao, Z. Liu, B. Han, J. Huang, Z. Sun, J. Zhang and T. Jiang, Ru nanoparticles immobilized on montmorillonite by ionic liquids: a highly efficient heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 266.
- [44] R. Aldea and H. Alper, Ruthenium clay catalyzed chemoselective hydrogenation of unsaturated esters, epoxides, sulfones and phosphonates, *Journal of organometallic chemistry*, 551 (1998) 349.
- [45] R. Aldea and H. Alper, Ruthenium clay catalyzed reduction of α -iminoesters and α -iminoketones, and the reductive amination of α -ketoesters, *Journal of organometallic chemistry*, 593 (2000) 454.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [46] L. Su, L. Han, F. Ge, S.L. Zhang, Y. Zhang, B.X. Zhao, J. Zhao and J.Y. Miao, The effect of novel magnetic nanoparticles on vascular endothelial cell function in vitro and in vivo, *Journal of Hazardous Materials*, 235 (2012) 316.
- [47] W. Wang, H. Liu, T. Wu, P. Zhang, G. Ding, S.Liang, T. Jiang and B. Han, Ru catalyst supported on bentonite for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 355 (2012) 174.
- [48] T. Ohsaka, M. Isaka, K. Hirano and T. Ohishi, Effect of ultrasound sonication on electroplating of iridium, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 283.
- [49] M. Fargeon, *Technologie des métaux précieux: identification et récupération des métaux nobles à partir des déchets industriels*, Elsevier Masson, (1992).
- [50] X. Dai, Z. Chai, X. Mao and H. Ouyang, Sorption and desorption of iridium by coastal sediment: effects of iridium speciation and sediment components, *chemical Geology*, 166 (2000) 15.
- [51] M. Haneda, T. Fujitani and H. Hhamada, Effect of iridium dispersion on the catalytic activity of Ir/SiO₂ for the selective reduction of NO with CO in the presence of O₂ and SO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256 (2006) 143.
- [52] T. Sugii, Y. Kamiya and T. Okuhara, Conversion of methylcyclohexane over Ir/H-β zeolite in the presence of hydrogen, *Journal of Catalysis*, 312 (2006) 45.
- [53] C.G. Walter, B. Coq, F. Figueras and M. Boulet, Competitive reaction of methylcyclohexane and n-hexane over alumina-supported platinum, iridium and ruthenium catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 133 (1995) 95.
- [54] M. Nylén, B. Pawelec, M. Boutonnet and J.L.G. Fierro, Catalytic ring opening of naphthenic structures: Part II. In-depth characterization of catalysts aimed at upgrading LCO into a high-quality diesel-blending component, *Applied Catalysis A: General*, 29 (2006) 14.
- [55] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartulli and O.M. Yaghi, Tailored porous materials, *Chemistry of Materials*, 11(1999) 2633.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [56] D.H. Everett, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II, Part 1: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Pure and applied chemistry, 31(1972) 578.
- [57] M. Damour, Description de la faujasite, nouvelle espèce minérale, In Annales des Mines, 4 (1842) 395.
- [58] D.S Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella and E. Galli, Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the IMA, Commission on New Minerals and Mineral Names, European Journal of Mineralogy, 10 (1998) 1037.
- [59] P. Wenqin, S. Ueda and M. Koizumi, The synthesis of zeolite NaA from homogeneous solutions and studies of its properties, In Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, (1986) 177.
- [60] S. Ueda, N. Kageyama, M. Koizumi, Am. Mineralogy, 65 (1980) 1012.
- [61] F. Hamidi, Thèse de Magistère, Université d'Oran Es-Sénia (1991).
- [62] Y. Hailiang, Z. Tongna, L. Yunqi, Ch. Yongming, Liu and Chenguang, Synthesis of high-quality nanocrystalline zeolite Y using pseudoboehmite as aluminum source, Journal of Porous Materials, 19 (2012) 277.
- [63] G.L. Woolery, G.H. Kuehl, H.C. Timken, A.W. Chester, and J.C. Vartuli, On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5, Zeolites, 19 (1997) 288.
- [64] G. T. Kerr, Chemistry of crystalline aluminosilicates. VI. Preparation and properties of ultrastable hydrogen zeolite Y, Journal of Catalysis, 15 (1969) 200.
- [65] D. Taresté, Liaisons par Chélation et Liaisons Hydrogène: une Mesure Directe, Chapitre I, (2002), thèse de Doctorat (laboratoire de physique statistique- Ecole Normale Supérieure, Paris).
- [66] G. Reiss, Period. Polytechnic, 19 (1975) 137.
- [67] W. Kast, Chemistry Inorganic Technology, 53 (1981) 160.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [68] R.M. Barrer, Zeolite and clay minerals as sorbents and molecular sieves, New York, Academic Press, 1978.
- [69] H. Eichhorn, Poggendorf, Annalen der Physik, Chem, 105 (1858) 126.
- [70] M. Guisnet, M. rumeau, B. Tyburce, the Journal of Chemical Physics, 83 (1986) (4) 225.
- [71] L.B. Sand and F.A. Mumpton, Natural Zeolite, Occurrence, Properties and use, 1978.
- [72] B.P. Pelrine, Mobil Oil Coporation U.S. Pat., 4 (1978) 100.
- [73] A.S. Krishna, C.R. Hsich, A.R. English, T.A. Pecocqro and C.W. Kuchler, Hydrocarbon Processing Nov, (1991) 59
- [74] R.M. Barrer and P. J. Denny, Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates, Journal of the Chemical Society, 1 (1961) 971.
- [75] G. Reding, T. Mäurer and B. Kraushaar-Czarnetzki, Comparing synthesis routes to nano-crystalline zeolite ZSM-5, Microporous and Mesoporous Materials, 57 (2003) 83.
- [76] M. Pdoan, G. Leofanti, Mareello Solari and E. Moretti, Studies on the ZSM—5 zeolite formation, Zeolite, 4 (1984) 295.
- [77] M.R. Boudchicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin –Dolomite, Thèse de Doctorat, Université de Batna, (2005).
- [78] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2011).
- [79] Ch. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique, Thèse de Doctorat, université de Lyon, (2005).
- [80] M. ghayaza, Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barriars argileuse des sites de stockages déchets, Thèse de Doctorat, université de Orléans, (2012).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

[81] T. Kurbus, Y.M. Slokar and A.M. Le Marechal, The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II, *Dyes and Pigments*, 54 (2002) 67.

[82] A. Talidi, Etude de l'élimination du chrome et du Bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traité et non traité, Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V-AGDAL, (2006).

[83] F. Reichardi, Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, (2008).

[84] B. Rotenberg, Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles, Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, (2007).

[85] B. Benguella, Valorisation des argiles Algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2009).

[86] L. Pauling, The structure of the chlorites, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 16 (1930) 578.

[87] S. Sperinck, P. Raiteri, N. Marks, and K. Wright, Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin-a molecular dynamics study, *Journal of Materials Chemistry*, 21(2011) 2118.

[88] H. Bourara, H. Zeghache, Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie par des argiles de la région Est d'Algérie, Mémoire Master, Université de Guelma (2012).

[89] R. Hallal, Etude et caractérisation d'un réfractaire à base de KT (Kaolin de Tamazert). Thèse de Doctorat, université de Constantine (2006).

[90] H.C. Helgson, R.M. Grrals, F.T. Mackeusse, Evolution of irreversible reactions in geochemical processus in volningemineral and aqueous solutions: Applications *GeochimCosmoshim, Acta*, 33 (1969) 455.

[91] N. Bouzidi, Influence of the kaolin impurities on the fired products properties, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2012).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [92] R.Christopheand, F. Assassi, Formation of non-expandable 7 Å halloysite during Eocene–Miocene continental weathering at DjebelDebbagh, Algeria: A geochemical and stable-isotope study, *Sedimentary Geology*, 217 (2009) 140.
- [93] J. Yuan, W.L. Garforth and R.J. Pruett, Influence of dispersants on the solubility of calcined kaolin, *Applied Clay Sciences*, 13 (1998) 137.
- [94] W.M. Bundy, H.H. Murray, W. Bundy and C. Harvely, The diverse industrial applications of kaolin, *Kaolin genesis and utilization*, The Clay Minerals Society, Special Publication, 1 (1993) 43.
- [95] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 279 (1998) 548.
- [96] M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, A molecular sieve with eighteen-membered rings, *Nature*, 331(1988) 698.
- [97] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J.Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359 (1992) 710.
- [98] S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, Preparation of Highly Ordered MCM-41 with Docosyltrimethyl-Ammonium Chloride (C22TMAC1) as a Template and Fine Control of Its Pore Size, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117 (1998) 257.
- [99] S. Namba and A. Mochizuki, Effect of Ausciliary chemicals preparation of silica .MCM-41, *Research on Chemical Intermediates*, 24 (1998) 561.
- [100] P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson and K. Flodstrom, Triblock Copolymers as templates in mesoporous silica formation: structural dependence on polymer chain length and synthesis temperature, *Langmuir*, 17 (2001) 5398.
- [101] S.E. Chitour, in *Chimie des Surfaces, Introduction à la catalyse*, 2^{ème} Edition OPU, (1981).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

[102] D. Taresté, Chapitre I, these de Doctorat (la boratoire de physique statistique- Ecole Normale Supérieure, Paris, (2002).

[103] C.Y. Chen, H.X. Li and M.E. Davis, Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and characterization of MCM-41, *Microporous Materials*, 2 (1993) 17.

[104] M. Mesa, L. Sierra and J.-L.Guth, Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 112 (2008) 338.

[105] M. Mesa, L. Sierra, J.-L.Guth, Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous silica type SBA-3, *Microporous and Mesoporous Materials*, 102 (2007) 70.

[106] V. L. Zholobenko , A.Y. Khodakov , M. I.-Clerc, D. Durand and I.Grillo, *Advances in Colloid and Interface Science*, 142 (2008) 67.

[107] L. Barthe, Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par impregnation en voie,seche dans un lit fluidise : Elaboration de catalyseurs supportes, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007).

[108] S. Chettibi, Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nanoagregatsradiolytiquesa base de Nickel supporte sur oxyde, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2006).

[109] J.C. Maxwell Garnett, *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, Serie B 203, 385 (1904).

[110] D.E. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Thèse de Magister, Université de Constantine, (2011).

[111] P. Jing, Z. Zhao, Z. Dai, D. Wei, M. Tang and X. Wang, Influence of reactions on product distribution in the green oxidation of cyclohexene to adipic acid with hydrogen peroxide, *Catalysis Today*, 175 (2011) 619.

[112] S.Serir, Préparation et caractérisation des VO_x et NiO_x supportés sur la Bentonite intercalée au fer. Application à l'époxydation du cyclohexène, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2015).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [113] Controlled synthesis of supported Ru nanoparticles for catalytic ammonia decomposition and preferential CO oxidation) School of chemical Engineering, The University of Queensland, PhD Thesis, John Zhu Victor Rudolph, (2013)132.
- [114] W. M. H. Sachtler, Zeolite-supported transition metal catalysts by design, *Catalysis Today*, 15 (1992) 419.
- [115] W. M. H. Sachtler, Z. C. Zhang, Zeolite-Supported transition metal catalysts, *Advances in catalysis*, 39 (1993) 129.
- [116] M. Zahmakıran, Y. Tonbul and S. Özkar, Ruthenium(0) Nanoclusters Stabilized by a Nanozeolite Framework: Isolable, Reusable, and Green Catalyst for the Hydrogenation of Neat Aromatics under Mild Conditions with the Unprecedented Catalytic Activity and Lifetime, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 6541.
- [117] D.K. Mishra, A.A. Dabbawala and J.S. Hwang, Ruthenium nanoparticles supported on zeolite Y as an efficient catalyst for selective hydrogenation of xylose to xylitol, *Journal of the Molecular Catalysis A: Chemical*, 376 (2013) 63.
- [118] D.K. Mishra, A.A. Dabbawala, J.J. Park, S.H. Jhung, J.S. Hwang, Selective hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over HY zeolite supported ruthenium nanoparticles catalysts, *Catalysis Today*, 232 (2014) 99.
- [119] W.H. Luo, U. Deka, A.M. Beale, E.R.H. van Eck, P.C.A. Bruijninx and B.M. Weckhuysen, Ruthenium-catalyzed hydrogenation of levulinic acid: Influence of the support and solvent on catalyst selectivity and stability, *Journal of Catalysis*, 301 (2013) 175.
- [120] F. G. Dwyer and T. F. Degnan, Shape selectivity in catalytic cracking, In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 76 (1993) 99.
- [121] J.C. Kang, K. Cheng, L. Zhang, Q. H. Zhang, J. S. Ding, W. Q. Hua, Y. C. Lou, Q. G. Zhai and Y. Wang, Mesoporous zeolite-supported ruthenium nanoparticles as highly selective fischer–tropsch catalysts for the production of C5–C11 isoparaffins†, *Angewandts Chemie, International Edition*, 50 (2011) 5200.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [122] F. Figueras, Pillared Clays as Catalysts, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 30 (1988) 457.
- [123] R.S. Varma, Clay and clay-supported reagents in organic synthesis, *Tetrahedron*, 58 (2002) 1235.
- [124] G. Nagendrappa, Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts, *Applied Clay Science*, 53 (2011) 106.
- [125] D. K. Dutta, B. J. Borah and P. P. Sarmah, Recent advances in metal nanoparticles stabilization into nanopores of montmorillonite and their catalytic applications for fine Chemicals Synthesis, *Catalysis Reviews*, 57 (2015) 257.
- [126] S. Wang, H. Y. Zhu and G. Q. (Max) Lu, Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Clay-Based Nickel Catalysts for Methane Reforming, *Journal of Colloid and Interface Science*, 204 (1998) 128.
- [127] E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier, J.-M. Tatibouët, Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44 (2003) 1.
- [128] A. Gil, H.L. Del Castillo, J. Masson, J. Court and P. Grange, Selective dehydration of 1-phenylethanol to 3-oxa-2,4-diphenylpentane on titanium pillared montmorillonite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 107 (1996) 185.
- [129] I. Kirksi, h-p. Molnh, I. Phlinkbb, A. Fudala, J. B. Nagy, *Solid State Ionics*, 101 (1997) 793.
- [130] J. Barrault, J.-M. Tatibouët and N. Papayannakos, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species, *Surface Chemistry and Catalysis: Chimie des Surfaces et Catalyse*, 3 (2000) 777.
- [131] S. Letaief, B. Casal, P. Aranda, M. Angeles M.-L., E. Ruiz-Hitzky, *Applied Clay Science* 22 (2003) 263.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [132] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J.M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos and N.H. Gangas, Catalytic wet peroxide oxidation over mixed pillared (Al–Cu) clays, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (2000) 225.
- [133] S. Zuo and R. Zhou, Influence of synthesis condition on pore structure of Al pillared clays and supported Pd catalysts for deep oxidation of benzene, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113 (2008) 472.
- [134] J.X. Pan, J. Liu, S.P. Guo and Z.Y. Yang, Preparation of Platinum/montmorillonite nanocomposites in supercritical methanol and their application in the hydrogenation of nitrobenzene, *Catalysis Letters*, 131 (2009) 179.
- [135] P.P. Sarmah and D.K. Dutta, Stabilized Rh⁰-nanoparticles-montmorillonite clay composite: Synthesis and catalytic transfer hydrogenation reaction, *Applied Catalysis A: General*, 470 (2014) 355.
- [136] D. Dutta, Selective and efficient hydrogenation of halonitrobenzene catalyzed by clay supported Ni⁰-nanoparticles, *Applied Catalysis A: General*, 487 (2014) 158.
- [137] R. Issaadi, F. Garin and C.-E. Chitour, Study of the acid character of some palladium-modified pillared clay catalysts: Use of isopropanol decomposition as test reaction, *Catalysis Today*, 113 (2006) 166.
- [138] L. M. Zhou, X. L. Qi, X. H. Jiang, Y. F. Zhou, H. Y. Fu and H. Chen, Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports, *Journal of Colloid and Interface Science*, 392 (2013) 201.
- [139] J.R. Anderson and R.F. Howe, Generation of a Supported Iridium Catalyst of Extremely High Dispersion, *Nature*, 268 (1977) 129.
- [140] W. Gao, A. Pei, R. Dong and J. Wang, Catalytic Iridium-Based Janus Micromotors Powered by Ultralow Levels of Chemical Fuels, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 2276.
- [141] L. He, C.-P. Tan, R.-R. Ye, Y.-Z. Zhao, Y.-H. Liu, Q. Zhao, L.-N. Ji and Z.-W. Mao, Theranostic Iridium(III) Complexes as One- and Two-Photon Phosphorescent Trackers to

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Monitor Autophagic Lysosomes, *Angewandte Chemie, International Edition*, 53 (2014) 12137.

[142] M.C. DeRosa, D. J. Hodgson, G. D. Enright, B. Dawson, C. E. B. Evans and R.J Crutchley, Iridium luminophore complexes for unimolecular oxygen sensors, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 7619.

[143] G. Li, Y. Chen, J. Wang, Q. Lin, J. Zhao, L. Ji and H.A. Chao, Dinuclear Iridium(III) Complex as a Visual Specific Phosphorescent Probe for Endogenous Sulphite and Bisulphite in Living Cells, *Chemical Science*, 4 (2013) 4426.

[144] G. Mani, M.D. Feldman, D. Patel, C. Agrawal, Coronary stents: A materials perspective M. Coronary Stents: A Materials Perspective, *Biomaterials*, 28 (2007) 1689.

[145] R.H. Crabtree, Introduction and History. In *Topics in Organometallic Chemistry: Iridium Catalysis*; Andersson, P. G., Ed, Springer Verlag: Berlin, (2011) 1.

[146] S. Kundu and H. Liang, shape-selective formation and characterization of catalytically active Iridium nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 (2011) 597.

[147] E. Antolini, Iridium as catalyst and cocatalyst for oxygen evolution/reduction in acidic polymer electrolyte membrane electrolyzers and fuel cells, *Acs Catalysis*, 4 (2014) 1426.

[148] S. Özkar and R. G. Finke, Iridium (0) nanocluster, acid-assisted catalysis of neat acetone hydrogenation at room temperature: Exceptional activity, catalyst lifetime, and selectivity at complete conversion, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 4800.

[149] H. Kobayashi and M. Yamauchi, H. Kitagawa, Finding hydrogen-storage capability in Iridium induced by the nanosize effect, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 6893.

[150] A.H. Lu, W.C. Li, Z. Hou and F. Schueth, Molecular level dispersed Pd clusters in the carbon walls of ordered mesoporous carbon as a highly selective alcohol oxidation catalyst, *Chemical Communications*, 10 (2007) 1038.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [151] H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Negishi and T. Tsukuda, Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 9374.
- [152] M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M.S. Tikhov, B.F.G. Johnson and R.M.G. Lambert, Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters, *Nature*, 454 (2008) 981.
- [153] A. Abad, C. Almela, A. Corma and H. Garcia, Unique gold chemoselectivity for the aerobic oxidation of allylic alcohols, *Chemical Communications*, (2006) 3178.
- [154] D.I. Enache, J.K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A.F. Carley, A.A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight and G.J Hutchings, Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts, *Science*, 311 (2006) 362.
- [155] D. Obaid, Bulk TiO₂ vs alternative Ti-based photocatalysts for the mild aerobic oxidation of alcohols, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), (2017).
- [156] T. Naota, H. Takaya and S.I. Murahashi, Ruthenium-catalyzed reactions for organic synthesis, *Chemical Reviews*, 98 (1998) 2599.
- [157] S. Calmettes, Conception d'un catalyseur par greffage d'un complexe de ruthénium en milieu confiné ; Application à l'oxydation sélective, Thèse de doctorat, Université de Lyon.
- [158] V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, Ru-, Rh-, and Pd-Catalyzed C–C bond formation involving C–H activation and addition on unsaturated substrates: Reactions and mechanistic aspects, *Chemical Reviews*, 102 (2002) 1731.
- [159] R.A. Sheldon and J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, (1981).
- [160] C. L. Hill and A.L Baumstark, *Advances in oxygenated processes*, by A. L. Baumstark, JAI, London, 1 (1988) 1.
- [161] M. Hudlucky, *Oxidations in Organic Chemistry*, ACS Monograph Series, American Chemical Society, Washington, DC, (1990).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- [162] J. A. B. Satrio and L.K. Doraiswamy, Production of benzaldehyde: a case study in a possible industrial application of phase-transfer catalysis, *Chemical Engineering Journal*, 82 (2001) 43.
- [163] J. L.V, Y. Shen, L. Peng, X. Guo and W. Ding, Exclusively selective oxidation of toluene to benzaldehyde on ceria nanocubes by molecular oxygen, *Chemical Communications*, 46 (2010) 5909.
- [164] G. Cainelli and G. Cardillo, Oxidation of Carbon-Hydrogen Bonds, In *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, 19 (1984) 8.
- [165] D.G. Lee and U.A. Spitzer, Aqueous dichromate oxidation of primary alcohols, *The Journal of Organic Chemistry*, 35 (1970) 3589.
- [166] A. Costine and B.K. Hodnett, Factors limiting selectivity in C₃ and C₄ amm(oxidation) reactions, *Applied Catalysis A: General*, 290 (2005) 9.
- [167] G. Palmisano, S. Yurdakal, V. Augugliaro, V. Loddo and L. Palmisano, Photocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol to aldehyde in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide catalyst, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349 (2007) 964.
- [168] O.S. Mohamed, S.A. Ahmed, M.F. Mostafa and M.A. Abdel-Wahab, Nanoparticles TiO₂-photocatalyzed oxidation of selected cyclohexyl alcohols, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200 (2008) 209.
- [169] S. Higashimoto, N. Suetsugu, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, Efficient and selective oxidation of benzylic alcohol by O₂ into corresponding aldehydes on a TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation: Effect of phenyl-ring substitution on the photocatalytic activity, *Journal of Catalysis*, 274 (2010) 76.

Technique expérimentales

CHAPITRE II

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes de préparation des matériaux et les catalyseurs utilisés dans cette étude, les principes et les conditions d'utilisation des différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse ainsi que le dispositif expérimental utilisé lors du test catalytique de la Réaction d'oxydation.

La réaction d'oxydation est une réaction qui correspond à une réaction de combinaison entre le benzyl alcool et l'oxydant en présence de l'oxygène moléculaire.

II.2 Réactifs utilisés

Les substances chimiques utilisées dans la préparation des catalyseurs à base de ruthénium sont : RuCl_3 (36% de Ru, 99,9%, ABCR), IrCl_3 hydraté, le borohydrure de sodium NaBH_4 (99%, Aldrich), l'alcool benzylique hydraté $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ (99,8%, Sigma-Aldrich), l'alcool para-méthoxybenzylique $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ (98%, Sigma-Aldrich), l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ (99%, Sigma-Aldrich), l'hydropéroxyde de tert-butyle TBHP ($(\text{CH}_3)_3\text{C-OOH}$ (6M en solution dans le décane) (> 96%, Aldrich), 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène) C_9H_{12} (98%, Sigma-Aldrich) et toluène C_7H_8 (99,3%, Sigma-Aldrich).

II.3 Préparation des supports utilisés

II.3.1 Synthèse du matériau mésoporeux la SBA-15

Synthèse de SBA-15 (surface spécifique $S_{\text{BET}} = 1011 \text{ m}^2/\text{g}$; volume vide $V = 1,22 \text{ cm}^3/\text{g}$; diamètre des pores $D = 10,52 \text{ nm}$) a été réalisée selon la méthode décrite par Zhao et al. (1998)[1]. Dans le détail ; une masse de 4,0 g de P123 de formule $(\text{OE})_{20}\text{-}(\text{OP})_{20}\text{-}(\text{OE})_{20}$ (OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène) a été dissoute à 40°C dans 140 ml d'une solution d'HCl ($\text{pH}=0,83$: au-dessous du point isoélectrique de la silice $\text{pH}=2$). Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h. La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à 100°C . Le solide est ensuite filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée sous air à température ambiante. Pour éliminer le copolymère afin de libérer la

Chapitre II: Technique expérimentales

porosité, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C avec une faible montée en température de 2°C/min et un palier de 6heures à 500°C.

II.3.2 Synthèse de lazéolithe NaZSM-5 et HZSM-5

NaZSM-5 a été préparée avec des rapports Si / Al = 12 en ajoutant simultanément et sousagitation de quantités appropriées d'une solution alcaline d'aluminate de sodium et d'une solution acide. La première solution est préparée en dissolvant de l'aluminate de sodium avec l'hydroxyde de sodium dans de l'eau distillée et le second par dissolution dans de l'eau distillée acide sulfurique et bromure de tétrapropylammonium. Le mélange obtenu à lacomposition molaire: 0,012 Al₂O₃ 0,27 Na₂O 0,1 TPABr 0,2 H₂SO₄ 1 SiO₂ 54 H₂O [2].e gel formé est agité vigoureusement à température ambiante pendant 2h et mis dans des flacons autoclaves et traité à 150 ° C pendant 24 h. Après synthèse, le produit est filtré, lavé à l'eau distillé et séché à 80 ° C pendant 12 h. Afin de préparer les formes échangées de la zéolithe ZSM-5, le produit synthétisé est calciné à 550 ° C pendant 5 h dans des conditions atmosphériques.

Pour l'obtention de la HZSM-5, nous avons procédé à des échanges consécutifs de la NaZSM-5 avec NH₄Cl. Une quantité de zéolithe est mise en contact avec NH₄Cl, 3N à 25°C pendant 24h sous agitation. Ensuite la zéolithe est lavée par l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à l'élimination du chlore en testant avec AgNO₃ puis séchée à l'étuve à 60°C pendant 24h.

II.3.3 Traitement du kaolin Djebel Debagh DD3

Une quantité du kaolin DD3 brute a été broyée, tamisée à 0,2 mm et mise en contact avec de l'eau distillée pendant 4heures d'agitation à température ambiante. Après filtration, l'argile est séchée à l'étuve à 60 °C pendant 12 heures, et broyée pour obtenir des particules très fines, puis conservée à l'abri de l'humidité jusqu'au moment de l'utilisation.

II.4 Synthèse des catalyseurs de nanoparticules de Ru ou d'Ir supportées sur les nanomatériaux (SBA-15, HZSM-5, NaZSM-5, DD3)

Les catalyseurs monométalliques à 2% et 5% en Ru (Ru/DD3) sont préparés par échange ionique. Une quantité de 1.0 g du support synthétisé (2µm DD3) est dispersée dans 25 mL d'eau distillée pendant 24 h. Le sel précurseur RuCl₃ hydraté (0.024 g (0,092 mmol)) est

Chapitre II: Technique expérimentales

ajoutée à la suspension puis laissée sous agitation pendant 2 h à température ambiante. La réduction chimique s'est produite instantanément après 2h de contact avec NaBH_4 (0,010 g, 0,26 mmol), comme l'indique le changement de couleur. Le catalyseur est filtré, lavé et séché à 60°C pendant 24 h.

Les catalyseurs Ru/SBA-15(5%), Ru/HZSM-5(5%) et Ru/NaZSM-5(1%) sont également préparés par cette méthode mais avec des teneurs différentes en Ru.

Le même mode opératoire a été suivi dans la préparation des catalyseurs monométalliques de nanoparticules d'Ir supportées sur le kaolin DD3, la zéolithe ZSM-5 et sur le mésoporeux SBA-15 à des teneurs de métal de 1% et 5%. Les catalyseurs obtenus sont Ir/DD3, Ir/HZSM-5, Ir/SBA-15.

II.5 Techniques de caractérisation des catalyseurs

II.5.1 Fluorescence des rayons X (FRX)

II.5.1.1 Principe

La spectrométrie de fluorescence X est une technique permettant l'analyse élémentaire ; cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X), et permet d'analyser des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eaux, ciments, polymères, verres... etc. Cependant, elle ne permet pas de doser les éléments légers (faible numéro atomique Z) : la mesure des teneurs en hydrogène H, lithium Li et du fluor F est délicate.

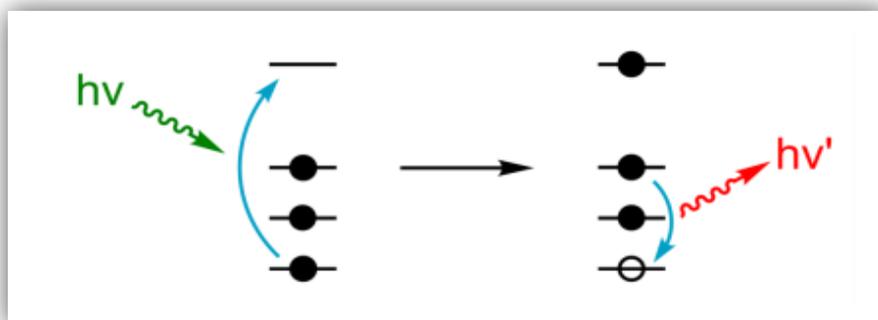


Figure II.1: Représentation schématique de la fluorescence X.

Chapitre II: Technique expérimentales

II.5.1.2 Appareillage et mode opératoire

Généralement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayon X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon « entre en résonance » et réémet lui-même ses propres rayons X, c'est la fluorescence. Les pics caractéristiques de l'élément sur le spectre en énergie des rayons X fluorescents, donnent une information qualitative des éléments existants; la hauteur des pics permet de déterminer leur quantité.

L'analyse élémentaire des différents matériaux a été réalisée à l'aide de XRF utilisant un spectromètre XEPOS à énergie dispersive (SpectroAmetek). Les échantillons sont analysés sous forme de poudre. Les données quantitatives ont été déterminées par la méthode de Micro poudre[3].

II.5.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations dans le plan. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la « diffusion élastique », ou « diffusion de Rayleigh »[4].

II.5.2.1 Principe

Un solide présentant la même composition chimique, peut exister sous différentes phases cristallographiques, chaque phase pouvant posséder des caractéristiques et des propriétés catalytiques distinctes. La diffraction de rayons X (DRX) est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser un composé cristallisé. Elle permet de déterminer la nature et la structure cristallographique d'un solide. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X (production des rayons X à l'aide d'une source constituée d'un filament de tungstène et d'une anticathode de Cu ou Mo excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique, un filtre ou un monochromateur sélectionne la raie $K\alpha$) sur l'échantillon disposé sur un support en pyrex légèrement creusé. Lorsque le faisceau atteint l'échantillon (avec un angle θ), il est diffracté d'un angle θ , puis détecté par un compteur à scintillation (Figure II.2)[5].

Chapitre II: Technique expérimentales

Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance interréticulaire de la famille du plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \text{ équation II.1}$$

Avec

d_{hkl} : distance interréticulaire entre deux plans d'indice de Miller hkl (en nm)

θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté (angle de Bragg) en degré ($^\circ$)

λ : longueur d'onde du rayonnement $K\alpha$ ($^\circ\text{A}$)

n : ordre de réflexion (nombre entier)

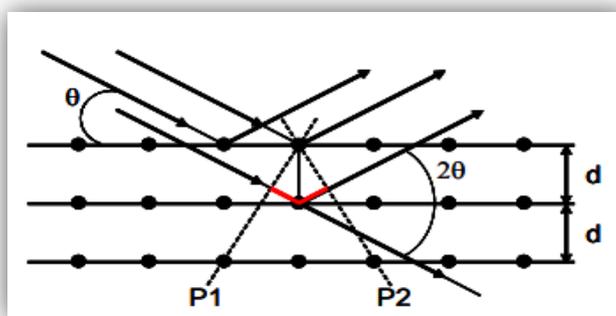


Figure II.2: Interférences des ondes diffusées par des atomes au sein d'un cristal.

II.5.2.2 Appareillage et mode opératoire

L'appareil utilisé est un diffractomètre à poudre BRUKER D8 Advance (Figure II.3.A), fonctionnant en mode $\theta/2\theta$ (figure II.3.B) et équipé d'une anticathode en cuivre utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, d'un monochromateur secondaire (permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence), d'un goniomètre $\theta-\theta$ et d'un porte échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles). Les diagrammes de diffraction sur poudre ont été réalisés de manière systématique à l'aide d'un diffractomètre **Bruker D8 Advance**, équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, fonctionnement en mode $\theta/2\theta$. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés à température ambiante dans un domaine angulaire 2θ allant de 5 à 70° , avec un pas de 0.02° et un temps de comptage de 10 secondes par pas. Les diffractogrammes obtenus ont été traités avec le logiciel EVA, commercialisé par la société SIEMENS.

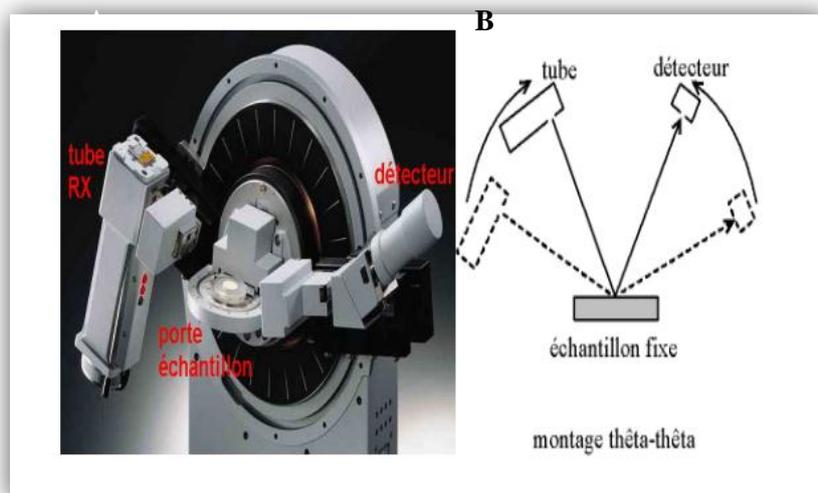


Figure II.3: (A) Goniomètre(BRUKER D8 Advance), (B)Principe du montage θ - θ .

II.5.3 Mesure des surfaces spécifiques et porosimétrie (BET)

L'étude des propriétés texturales des supports de catalyseurs est de première importance pour la compréhension des phénomènes catalytiques. En effet, les caractéristiques telles que la surface spécifique, la taille des pores ou encore le volume poreux total vont intervenir dans les différentes étapes de la vie d'un catalyseur ; sa préparation (dépôt des phases actives), sa mise en oeuvre catalytique et sa régénération. Elles influencent directement les propriétés physico-chimiques du solide comme la réactivité de surface, la sélectivité de forme, les propriétés hydrodynamiques. La physisorption des molécules gazeuses (diazote, dioxygène, argon) a permis de caractériser la porosité des matériaux mésoporeux. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K ont été réalisées à l'aide d'un appareil **ASAP 2010** Micromeritics». Les échantillons (300 mg) sont préalablement dégazés à 200°C jusqu'à un vide statique stable de 2×10^{-3} Torr est atteint afin d'éliminer toute trace d'eau adsorbée. Toutes les mesures sont réalisées par adsorption d'azote, à la température d'ébullition de l'azote liquide soit 77K.

II.5.3.1 Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'emploi de la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller(BET)[6]. Cette méthode est fondée sur les hypothèses suivantes:

Chapitre II: Technique expérimentales

- ✓ L'adsorption est localisée sur des sites définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée. Tous les sites possédant la même énergie, la surface est homogène ;
- ✓ La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide ;
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ; à partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction. Ceci revient à dire que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; il y a réversibilité du phénomène à tout instant ce qui indique un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

Seules les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux pourront être déterminées par ce modèle. Dans le cas des solides microporeux, le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes. Cependant, faute d'un modèle universellement admis, il est d'usage de calculer la surface spécifique d'un solide microporeux à l'aide de l'équation BET.

On utilise en pratique l'expression linéarisée dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_o < 0,35$) ;

$$P / [V(P_o - P)] = [1 / (v_m C)] + [(C - 1) / (v_m C)] P / P_o \text{ équation II.2}$$

P : Pression d'équilibre

P_o : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P

v_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié

Le tracé de $P / [V(P_o - P)]$ en fonction de P/P_o permet d'accéder à $V_m = 1/(\alpha + \beta)$

Avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M \text{ équation II.3}$$

M : masse de solide analysée

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N₂)

N : nombre d'Avogadro

V_M : volume molaire 22414 cm³/mol.

Dans le cas de l'azote, l'équation II.3 devient :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,35 \cdot V_m \text{équation II.4}$$

II.5.4 Microscopies électroniques à Transmission (MET)

II.5.4.1 Principe

La microscopie électronique par transmission est une technique essentielle pour la caractérisation des catalyseurs solides. On obtient par cette méthode une image directe donc facile à lire.

Les échantillons analysés sont finement broyés puis ultra-soniqués dans l'éthanol. La suspension obtenue est ensuite recueillie sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone, transparente aux électrons et capable de supporter les effets du faisceau. Les clichés de microscopie à transmission ont été obtenus sur un microscope JEOL-JEM 100CXY, équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaB6), permettant une résolution pointe-à-pointe de 0,17 nm, et d'une fenêtre au béryllium, et opérant à une tension de 200Kv.

La figure II.4 représente le schéma d'un tel appareil, composé d'éléments généralement empilés verticalement : le canon à électrons (1), les lentilles entourant l'échantillon (4) et la chambre d'observation (10), le tout placé dans un vide poussé de l'ordre de 10^{-9} mm de mercure. Les échantillons sont observés par transparence, visualisés sur un écran fluorescent afin de pouvoir régler la mise au point, et enregistrés sur un film photographique et/ou par une caméra numérique.

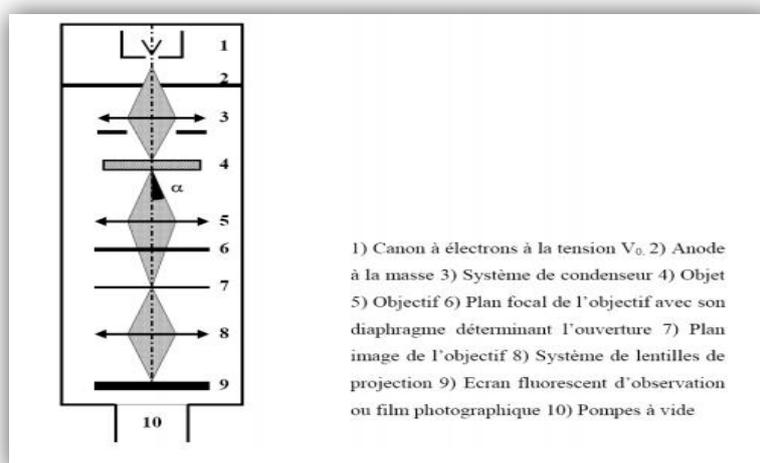


Figure II.4: Microscopie électronique à Transmission.

Chapitre II: Technique expérimentales

En microscopie électronique à transmission, le contrôle de l'image, pour des échantillons non cristallins en dessous de la résolution atomique, vient des différences de transmission qui apparaissent lorsque le faisceau électronique incident rencontre des zones de plus ou moins forte densité de matière [7]. L'aspect des clichés de MET obtenus dépendra donc de l'orientation de l'échantillon en regard du faisceau incident.

II.5.5 Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

II.5.5.1 Principe

Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon par un faisceau de rayons X et à analyser l'énergie cinétique de photoélectrons émis au moyen d'un spectromètre d'électrons (Figure II.5). Ces photoélectrons provenant des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié (Figure II.6). Ces électrons sont de natures différentes des photoélectrons sortant de l'échantillon sans perte d'énergie. Des photoélectrons ayant subi des pertes d'énergie dans la traversée de l'échantillon et contribuant ainsi au bruit de fond des électrons Auger.

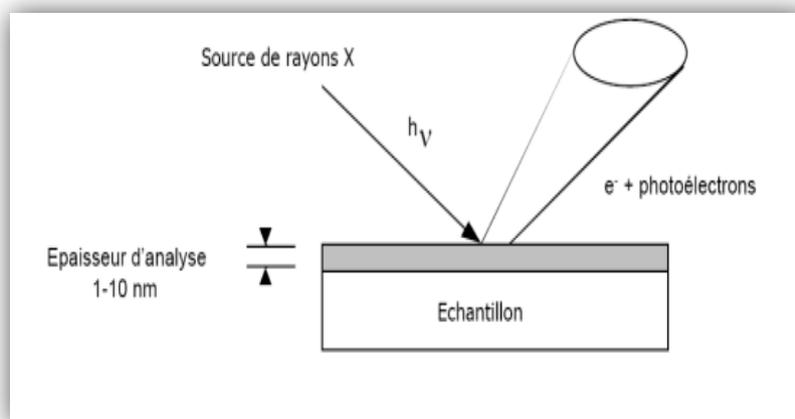


Figure II.5: Principe de fonctionnement d'une analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S.:X-Ray Photoélectron Spectroscopie).

A partir des énergies cinétiques, les énergies de liaison (BE : Binding Energies) sont obtenues d'après la relation suivante :

Chapitre II: Technique expérimentales

$$BE = h\nu - E_{\text{cin}} - e\Phi_e$$

équation II.5

Avec

BE : Energie de liaison du photoélectron

$h\nu$: Energie d'incidence des rayons X

E_{cin} : Energie cinétique du photoélectron

$e\Phi_e$: Travail de sortie de l'échantillon

Même si les photons incidents ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de 1 à 10 μm , la profondeur d'analyse, liée au libre parcours moyen des photoélectrons, est limitée à quelques dizaines d'angströms. La gamme d'énergie cinétique variant de 400 à 1400 eV permet d'étudier les électrons des niveaux de cœur des composés.

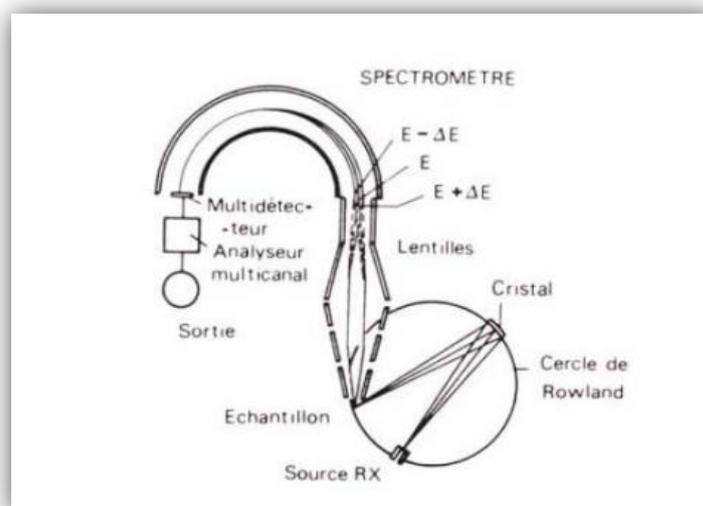


Figure II.6: Schéma de l'appareillage XPS.

Les énergies de liaison obtenues sont spécifiques pour les niveaux électroniques d'un élément donné. Un spectre de 1100 eV permet d'avoir une analyse panoramique élémentaire de chaque échantillon. Compte tenu de la faible énergie des photoélectrons émis et donc du libre parcours moyen, la profondeur analysée est de l'ordre de 6 à 10 nm. Elle est également fonction de la position du détecteur par rapport à la surface analysée.

L'analyse peut être quantifiée en tenant compte de différents paramètres : section efficace, libre parcours moyen, surface du pic et conditions expérimentales (sensibilité, transmission du spectromètre, accumulation, écart...). Cette technique d'analyse permet aussi

Chapitre II: Technique expérimentales

d'obtenir des informations concernant l'état chimique (valence) des éléments présents, c'est d'ailleurs un des points forts de la méthode. En effet, l'énergie des photoélectrons émis est légèrement modifiée en fonction de l'environnement chimique et de l'état d'oxydation de l'atome émetteur. Lorsque l'état d'oxydation de l'élément augmente, la densité électronique diminue et entraîne ainsi un déplacement vers les hautes énergies de liaison. L'étude de ces déplacements permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément et par conséquent sa nature chimique[8].

II.5.5.2 Appareillage

Les analyses sont réalisées dans une enceinte à ultravide, en acier inoxydable, équipée d'une source à rayons X (Omicron Argus) qui possède une double anode, magnésium et aluminium, refroidie par circulation d'eau. Nous avons utilisé le rayonnement incident Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) monochromatisé ayant une puissance de faisceau d'électrons de 300 W.

Les catalyseurs sont analysés dans des conditions de vide très poussé ($1.10^{\&}$ Pa). Après avoir enregistré un spectre large (énergie passe 100 eV), des spectres à haute résolution ont été enregistrés pour les niveaux de base XPS C1s, O 1s, Ru3p³ / 2, Si 2p et Al 2p (énergie DE 20 eV).

Après la collecte des données, les énergies de liaison ont été calibrées par rapport à l'énergie de liaison du pic de Si 2p à 103 eV correspondant à l'énergie de Si 2p dans la kaolinite. Les calculs du rapport atomique ont été effectués après normalisation en utilisant des facteurs Scofield.

II.5.6 Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par l'oxygène moléculaire O₂

II.5.6.1 Description dutest catalytique

Dans des conditions standards, la réaction catalytique a été réalisée sous agitation magnétique sous reflux à 100°C. Une quantité de 50mg de catalyseur de nanoparticules de Ru ou d'Ir à différentes teneurs (1% et 5%) est ajoutée au mélange de 10 ml de toluène, 1 mmol de l'alcool, 1 mmol de mesitylène (étalon interne pour GC) et 20 μ L de TBHP 5,5 M (0,11 mmol) sous un débit d'oxygène O₂ pur de 10ml/min.

A des temps connus, des prélèvements de 10 μ l de la solution sont effectués et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Dans les expériences de recyclage, le catalyseur a été filtré à la fin de tout essai, lavé plusieurs fois à l'acétone et séché à 60 ° C dans un four.

La figure II.7 représente le mécanisme réaction de la réaction d'oxydation aérobie qui fait l'objet de notre étude.

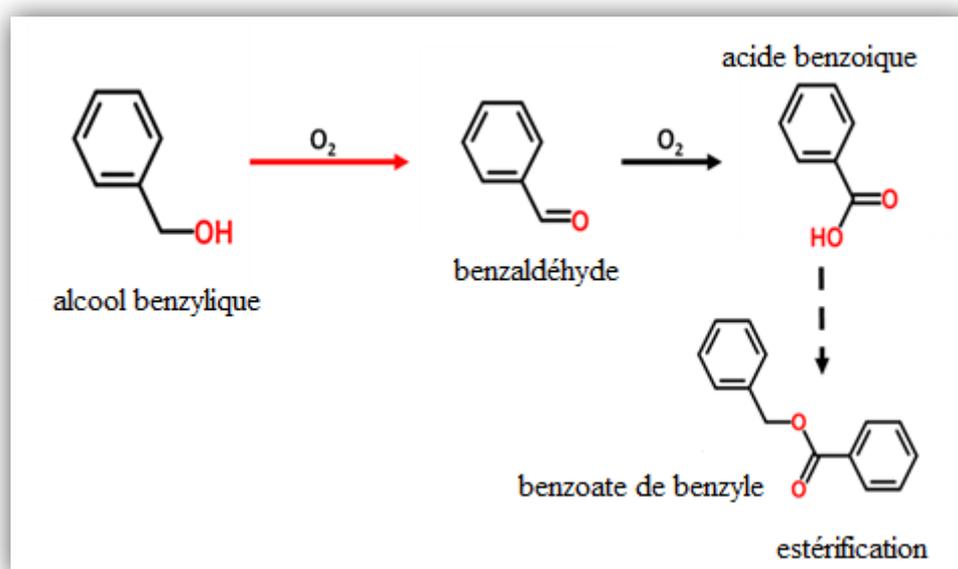


Figure II.7: Voie réactionnelle d'oxydation de l'alcool benzylique (distribution des produits) [9].

II.5.6.2 Description du chromatographe en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation utilisant les différences des coefficients de partition des composants d'un mélange entre une phase fixe dite stationnaire et une phase mobile. Nous avons utilisé la chromatographie gaz-solide qui se base sur l'équilibre entre des composés en phase gazeuse et un adsorbant solide.

La phase mobile est constituée d'un gaz vecteur en général inerte, ici l'hélium, et de l'échantillon à analyser [8].

L'analyse des produits ont été contrôlés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe type Delsi NERMAG DN200 avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne utilisée dans notre étude est la colonne OPTIMA-5 MS (MACHERY-NAGEL) de longueur = 30 m, diamètre intérieur 0.32mm et l'épaisseur de la phase stationnaire 1.0 µm.

Le schéma du chromatographe est représenté sur la figure II.8.

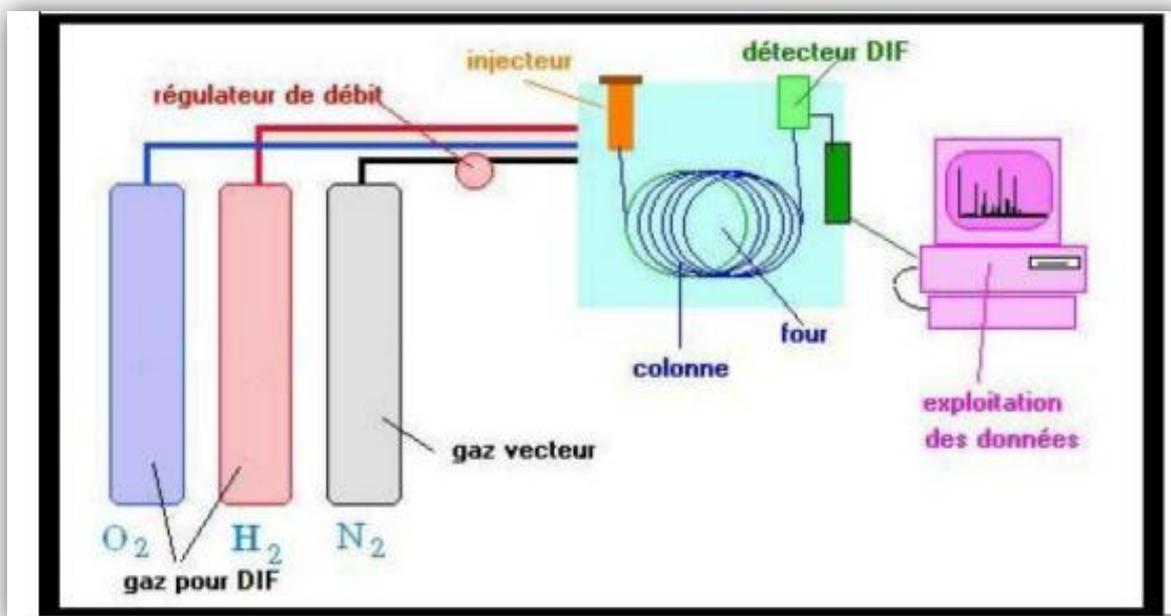


Figure II.8: Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse[10].

II.5.6.3 Analyse des produits de réaction

Avant l'analyse des produits de réaction un étalonnage de l'appareil est effectué en deux étapes avant chaque réaction :

- La première étape consiste à injecter chaque produit seul pour connaître son temps de rétention.
- La deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants. Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

Les étalons utilisés pour la réaction de l'alcool benzylique sont : l'alcool para-méthoxybenzylique. L'aniline, et 1,3,5-triméthylbenzène .

La conversion des substrats (X) et la sélectivité pour les produits d'oxydation ($S_{i,t}$) ont été calculées comme suit:

$$X (\%) = 100 \times (C_{s,0} - C_{s,t}) / C_{s,0} \text{ équation II.10}$$

Chapitre II: Technique expérimentales

et la sélectivité pour le produit i :

$$S_{i,t}(\%) = 100 \times (C_{i,t} / (C_{s,0} - C_{s,t})) \quad \text{équation II.11}$$

où

C_{s0} , C_{st} sont les concentrations molaires initiale et finale (après le temps t) de substrat, respectivement.

C_{it} est la concentration de l'un des produits après le temps t de la réaction catalytique.

- Oxydation de l'alcool benzylique

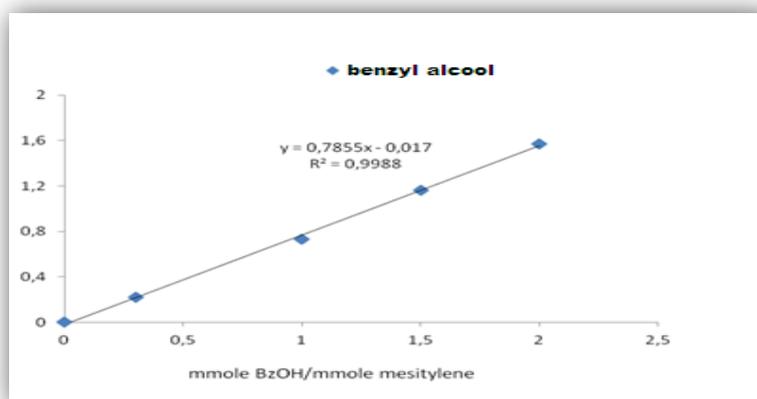


Figure II.9: Quantification de l'alcool benzylique en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

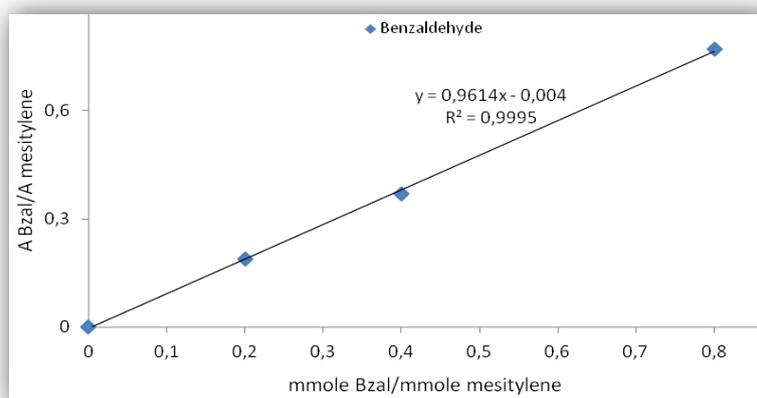


Figure II.10: Quantification du benzaldéhyde en utilisant le mésitylène comme étalon interne.

Chapitre II: Technique expérimentales

Références bibliographiques

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279(1998) 548.
- [2] R. Ghezini, M. Sassi and A. Bengueddach, Adsorption of carbon dioxide at high pressure over H-ZSM-5 type zeolite. Micropore volume determinations by using the Dubinin–Raduskevich equation and the “t-plot” method, *Microporous and mesoporous materials*, 113 (2008) 370.
- [3] N.H. Fardjaoui, Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir des kaolins. Application à l’adsorption des métaux lourds (Cu(II), Cr(VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine), Thèse de Doctorat, université de Guelma, (2018).
- [4] N. Ameer, Préparation de nanomatériaux à base d’or et de fer application en réactions d’oxydation allylique d’oléfines, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2014).
- [5] A. Hadjer, Oxydation du toluène, composé organique volatil modèle, sur des catalyseurs à base d’or et/ou de palladium supportés sur oxydes poreux hautement structurés. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2014).
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmet and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society*, 60(1938) 309.
- [7] A. Chenite, Y. Le Page and A. Sayari, Direct TEM imaging of tubules in calcined MCM-41 type mesoporous materials, *Chemistry of Materials*, 7(1995) 1015.
- [8] F.Z. EL Berrichi, Préparation des matériaux nanostructure. Application aux réactions d’acylation et d’alkylation de Friedel-Crafts, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2006).
- [9] D. Obaid. Bulk TiO₂ vs alternative Ti-based photocatalysts for the mild aerobic oxidation of alcohols, Thèse de Doctorat, Pierre et Marie Curie (Paris), (2017).
- [10] S. Kherbouche, Application de catalyseurs à base d’or supportés sur argile à l’oxydation du cyclohexane, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2011).

Caractérisation des catalyseurs monométalliques

CHAPITRE III

III.1 Introduction

Le présent chapitre a pour but de détailler les résultats de la caractérisation pour une bonne connaissance des propriétés texturales et structurales des catalyseurs de ruthénium et d'iridium supportés sur des matériaux microporeux et mésoporeux : ZSM-5, NaZSM-5, HZSM-5, DD3 et SBA-15. Les catalyseurs préparés sont caractérisés par : la fluorescence X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX), adsorption et désorption d'azote des supports (BET), la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) et microscopie électronique à transmission (MET).

III.2 Caractérisation par la fluorescence X

L'argile DD3 utilisée comme support contenait principalement du silicium (Si) et de l'aluminium (Al) dans un rapport 1:1 (rapport molaire). Les autres éléments présents, magnésium, fer, calcium, potassium, soufre et manganèse, ces six éléments sont en faible pourcentage (Tableau III.1). Dans les argiles de type kaolin, les teneurs des éléments en traces sont dans l'ensemble faibles dues d'une part à la kaolinite qui n'offre que peu de possibilités de fixation des éléments analysés et d'autre part à la pureté de ces sédiments qui ne contiennent que peu de minéraux accessoires [1]. Le kaolin DD3 renferme de l'oxyde de manganèse (MnO) ce qui explique sa coloration noirâtre et son rapport silice/alumine (1,10) proche de la valeur théorique d'une kaolinite pure [2]. D'après le tableau III.1, l'introduction de ruthénium à 1% et 5% dans le kaolin DD3 (Ru/DD3(1%) et Ru/DD3(5%)) n'a pas affecté de manière significative la composition chimique du kaolin. Nous observons que les teneurs en Si, Al et les éléments traces des deux catalyseurs sont restées pratiquement constants par rapport au kaolin de départ DD3.

Par ailleurs et suivant le tableau III.1, l'insertion du ruthénium dans la HZSM-5 à 5% conduit à une modification dans la composition chimique avec une augmentation importante du rapport Si/Al par rapport à la zéolithe de départ HZSM-5 et Ru/HZSM-5(1%). Ceci explique l'insertion du ruthénium dans les lacunes formées suite au traitement par lessivage alcalin lors de la réaction de la zéolithe avec une solution alcaline. La très faible diminution en teneur de Si après insertion du Ru dans la SBA-15, indique la quantité restreinte incorporée dans la matrice du matériau SBA-15.

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs monométalliques

Table III.1: Analyse élémentaire des catalyseurs à base de ruthénium.

Matériel	Eléments (wt.%)									
	Si	Al	Mg	Fe	Ca	K	S	Mn	Ru	Si/Al*
DD3	24.6	20.7	2.3	1.15	0.1	0.5	0.3	0.9	-	1.1
Ru/DD3(1%)	25.2	19.7	2.0	1.1	0.2	0.6	0.3	0.9	1	1.2
Ru/DD3(5%)	24.2	19.5	0.5	1.1	0.2	0.6	0.4	0.8	5	1.2
HZSM-5	45.3	3	<0.1	0.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	15.1
Ru/HZSM-5(1%)	45.1	3	<0.1	0.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.0	15
Ru/NaZSM-5(1%)	43.4	3.1	<0.1	0.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	13.5
Ru/HZSM-5(5%)	42.6	2.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	4.9	18.7
SBA-15	48	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	-
Ru/SBA-15(1%)	48	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1	-
Ru/SBA-15(5%)	46.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	-

*rapport molaire.

En ce qui concerne les catalyseurs à base d'Iridium (Tableau III.2), l'introduction du l'Ir à 1% et 5% dans le kaolin DD3 n'entraîne pas une modification de la composition chimique exceptée une faible diminution du pourcentage massique de quelques oxydes de métaux. Le résultat est similaire pour la zéolithe HZSM-5 et le mésoporeux SBA-15.

D'après le tableau III.2, nous remarquons que la teneur d'Ir dans la solution du kaolin DD3 est plus importante que celle insérée, ce qui prouve sa très faible quantité incorporée. Par ailleurs, la composition chimique est restée conservée après incorporation d'Ir dans la zéolithe HZSM-5 et le mésoporeux SBA-15.

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs monométalliques

Tableau III.2: Analyse élémentaire des catalyseurs à base d'iridium.

Matériel	Eléments (wt.%)									
	Si	Al	Mg	Fe	Ca	K	S	Mn	Ir	Si/Al*
DD3	24.6	20.7	2.3	1.15	0.1	0.5	0.3	0.9	-	1.1
Ir/DD3(1%)	24.7	19.4	2.0	0.1	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	8.2	1.2
Ir/DD3(5%)	24.4	19.3	2.0	<0.1	0.2	0.6	0.2	<0.1	8.3	1.2
HZSM-5	45.3	3	<0.1	0.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	15.1
Ir/HZSM-5(1%)	45.2	3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	15.1
SBA-15	48	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	-
Ir/SBA-15(1%)	48	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.3	-

*rapport molaire.

III.3 Caractérisation par la DRX

L'analyse en diffraction des rayons X permet de caractériser la nature des phases minérales cristallisées des catalyseurs. Le diffractogramme de rayons X du kaolin DD3 naturel (Figure III.1A) présente les pics caractéristiques de l'halloysite à 12 Å et de la kaolinite à 8 Å [3]. On note, par ailleurs, la présence des pics caractéristiques du quartz (réflexions à 3,33 et 3,38 Å) et des pics caractéristiques de la calcite (réflexions à 3,06 et 2,10 Å), qui constituent les principales impuretés contenues dans l'argile DD3. Il apparaît, d'après le diffractogramme RX, que l'argile DD3 est une halloysite kaolinite à dominance halloysite avec un rapport halloysite/kaolinite = 1,23 selon l'analyse minéralogique [3].

La comparaison des diffractogrammes catalyseurs Ru/DD3 de la figure III.1.A montre que la structure du kaolin DD3 est préservée après incorporation d'une faible teneur en ruthénium (1%). En effet les raies caractéristiques principales du kaolin DD3 sont toujours présentes et l'absence des raies caractéristiques du Ru ($2\theta = 38,5^\circ, 44,2^\circ, 58,5^\circ, 69,7^\circ$) [4]. En incorporant le ruthénium (1%) dans le kaolin DD3, l'espace interfoliaire ne change pas et même l'intensité reste la même. Cela explique que les particules de ruthénium sont hautement dispersées sur le support. Dali et al [5] ont remarqué qu'après l'imprégnation du ruthénium

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs monométalliques

dans la bentonite, l'espacement basal reste identique avec baisse d'intensité de la réflexion basale.

Pour une teneur élevée en ruthénium (5%), le diffractogramme du Ru/DD3(5%)(Figure III.1.A) montre l'évolution de la structure du support (kaolin DD3) par un déplacement des raies caractéristique des phases principales (halloysite et kaolinite) vers des angles 2θ plus petits qui se traduit par une augmentation de la distance interfoliaire ainsi les réflexions deviennent plus intenses. Cela peut être expliqué par une faible introduction du ruthénium avec de tailles plus petites.

D'autre part, la figure III.1.B montre les diffractogrammes des catalyseurs à base de la zéolithe NaZSM-5. Le spectre de HZSM-5 présente les raies de diffraction caractéristiques d'une zéolithe NaZSM-5, telles qu'elles sont présentées dans la collection des diagrammes de poudre simulés pour les zéolithes [6]. En effet, la majorité des pics de diffraction observés sur la figure III.1.B sont indexables et caractéristiques de la zéolithe MFI indiquant la pureté du produit [7]. Les résultats des diffractogrammes Ru/HZSM-5 et Ru/NaZSM-5 (Figure III.B.1) révèlent que l'insertion du ruthénium n'a pas modifié la structure de la zéolithe HZSM-5. Cependant l'augmentation de la teneur du ruthénium a montré une diminution globale marquée des intensités des raies de diffraction principales de la zéolithe Ru/HZSM-5(5%) par rapport à ceux de la zéolithe Ru/HZSM-5(1%). Tajbakhshet coll [8] ont noté qu'après avoir supporté des nanoparticules de CuO sur la zéolithe HZSM-5, l'espacement basal reste à peu près identique, avec une diminution de l'intensité. Ceci a été expliqué par la formation d'agglomérats de CuO durant l'imprégnation qui induit probablement à une augmentation de leurs tailles.

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15 et Ru/SBA-15 sont représentés dans la (Figure III.1.C). Le diffractogramme de SBA-15 montre que la structure est préservée après incorporation du ruthénium (1% et 5%) ; en effet, les trois pics de diffraction observés pour le matériau SBA-15 et indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale sont également présents dans les Ru/SBA-15.

La superposition des diffractogrammes de Ru/SBA-15(1%) et Ru/SBA-15(5%) montre un large pic à la raie caractéristique $2\theta=43^\circ$ correspondant au plan de diffraction (101) du Ru [JCPDS card no. 65-1863] [9-10]. Cependant, ces pics se sont avérés faibles, du fait que les nanoparticules de Ru sont intégrées dans la matrice mésoporeuse du SBA-15. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Subhenjit et coll [11].

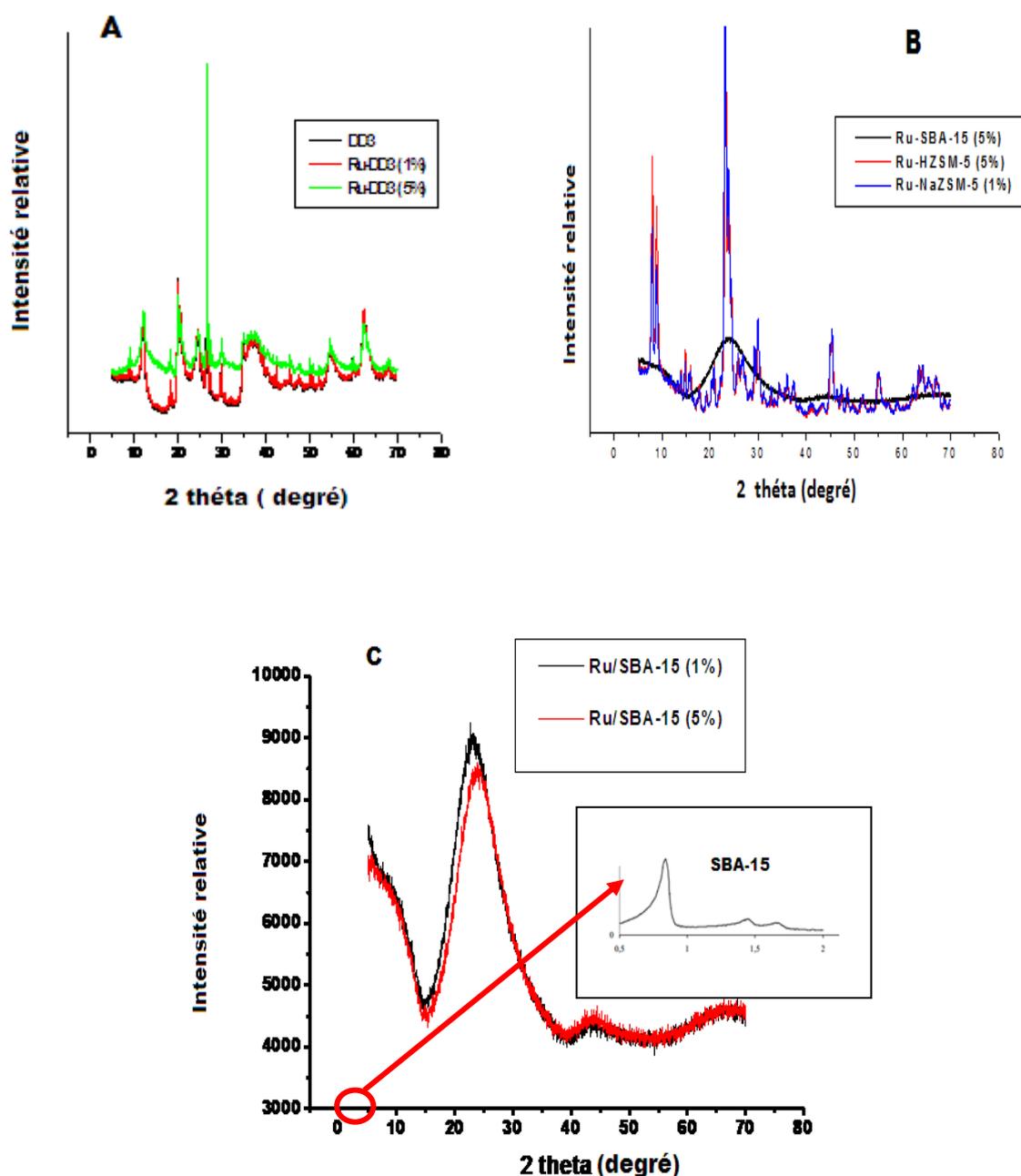


Figure III 1: Diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs à base de ruthénium : (A) Ru supporté sur kaolin DD3, (B) Ru supporté sur zéolithe ZSM-5, (C) Ru supporté sur SBA-15.

Enfin, nous pouvons dire que la caractérisation par DRX des catalyseurs monométalliques à base de ruthénium nous a permis de confirmer l'incorporation de Ru dans tous les échantillons. De plus, les raies qui sont liées aux espèces de ruthénium ne permettent pas de déterminer la taille moyenne des particules. Cela nous mène à conclure que les

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs monométalliques

nanoparticules de ruthénium seraient hautement dispersées à la surface des supports et que leurs tailles seraient très petites.

III.4 Caractérisation par Microscopie électronique à Transmission (MET)

Les images MET des catalyseurs à base de ruthénium sont montrées dans les Figures III.2, III.3 et III 4. L'image MET à basse résolution de Ru/DD3(1%) (Figure III 2.A) montre la présence de feuillets d'argiles aléatoirement dispersés sous forme de bâtonnets. Nous pouvons observer également quelques amas d'agrégats qui peuvent être dus à des impuretés au sein de l'argile.

Les images à haute résolution (Figure III.2.B) montrent de très petites particules de tailles relativement uniformes pour le Ru/DD3(5%) réparties sur la périphérie des bâtonnets de l'argile avec un diamètre allant de 1-3nm et de valeur moyenne de 1.6nm (Figure III. 2.C).

La microstructure de la zéolithe Ru/HZSM-5 par microscopie électronique à transmission (Figure III.3.A et 3.B) montre des nanocristaux de zéolithe déformés pour Ru/HZSM-5(1%) et Ru/HZSM-5(5%). On obtient des agrégats de particules de ruthénium sphériques de diamètre allant de 0.8 - 2.4nm et de valeur moyenne de 1.6nm (Figure III.3.C). Des résultats similaires ont été trouvés par Simakova et coll[12] où les nanoparticules de Ru sur le catalyseur Ru/HZSM-5(4%) forment des agglomérats sous forme de chaînes de différentes tailles.

Les images MET à haute résolution du catalyseur Ru/SBA-15 (Figure III.4.A) montre clairement l'arrangement hexagonal des pores du réseau le long de la direction (100) du matériau et confirme une structure hexagonale (réseau en nid d'abeilles) sur toute la surface avec une distribution uniforme de la taille des pores avec un diamètre moyen de 8nm.

Il faut remarquer également à partir de la figure III.4.B la répartition homogène d'une grande partie de nanoparticules de Ru au sein du réseau mésoporeux pour le catalyseur Ru/SBA-15(5%). L'analyse des différentes particules a confirmé qu'elles ont toutes des structures similaires. La structure hexagonale et la distribution homogène de petites particules de ruthénium indiquent que la microstructure du matériau SBA-15 est préservée après incorporation du ruthénium à des teneurs de 1% et 5%.

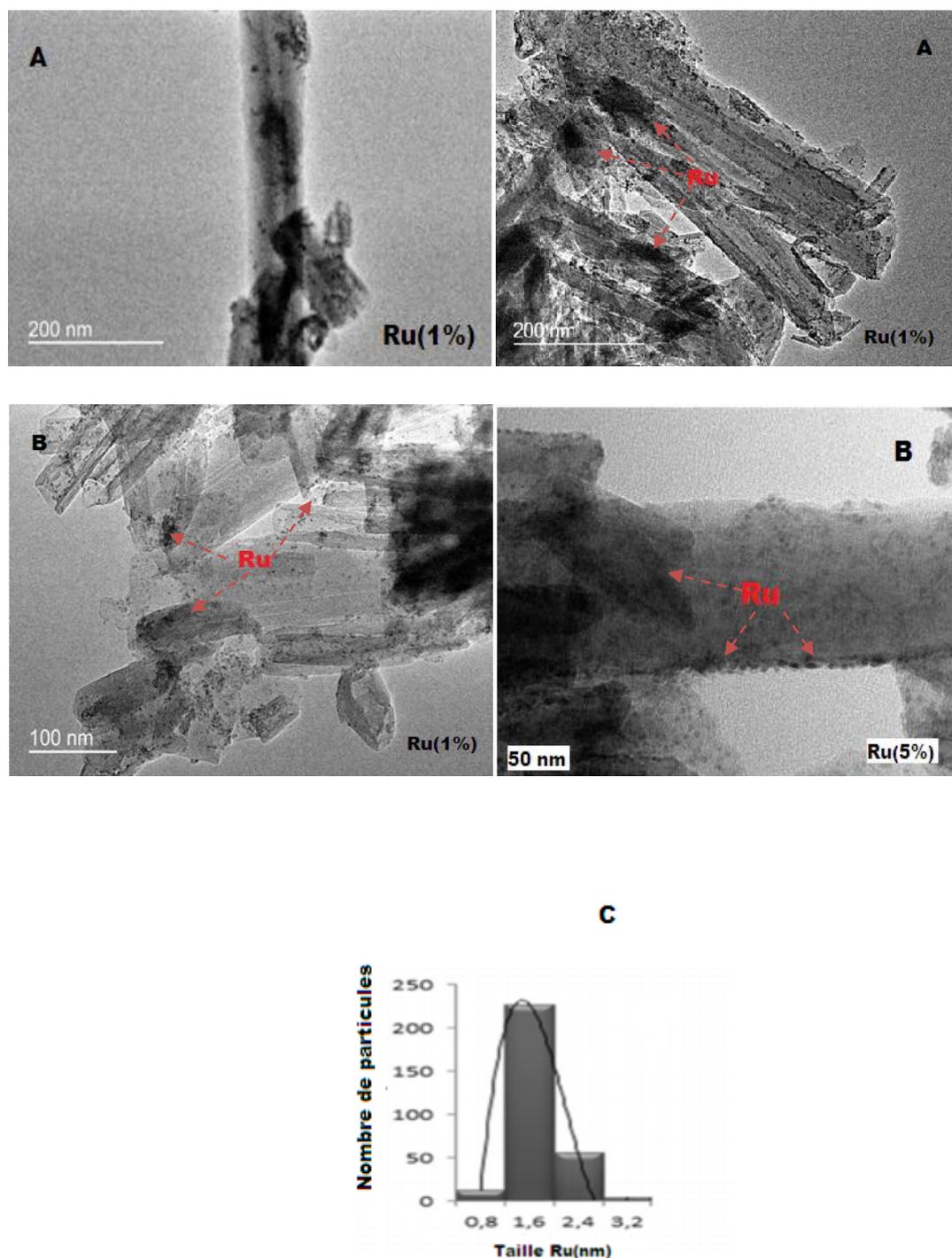


Figure III.2: Images MET à différentes résolutions : (A) images MET à basse résolution du Ru/DD3(1%) et Ru/DD3(5%). (B) image MET à haute résolution du Ru/DD3(5%).(C) avec histogrammes de distribution de tailles.

Cependant les tailles moyennes des nanoparticules de ruthénium pour les catalyseurs à différents supports et à une teneur de ruthénium de 5% calculées par la relation de Bragg:

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs monométalliques

$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ révèlent une légère différence entre les tailles des nanoparticules calculées par MET. Les résultats MET présentés ci dessus montrent une taille moyenne de 1.6nm pour les catalyseurs Ru/DD3(5%), Ru/SBA-15(5%) et Ru/HZSM-5(5%) tandis que leur tailles calculées par DRX varient entre 4 et 6nm. Ceci explique que la répartition des nanoparticules sur les supports microporeux et mésoporeux est la même quel que soit le support avec des tailles très voisines.

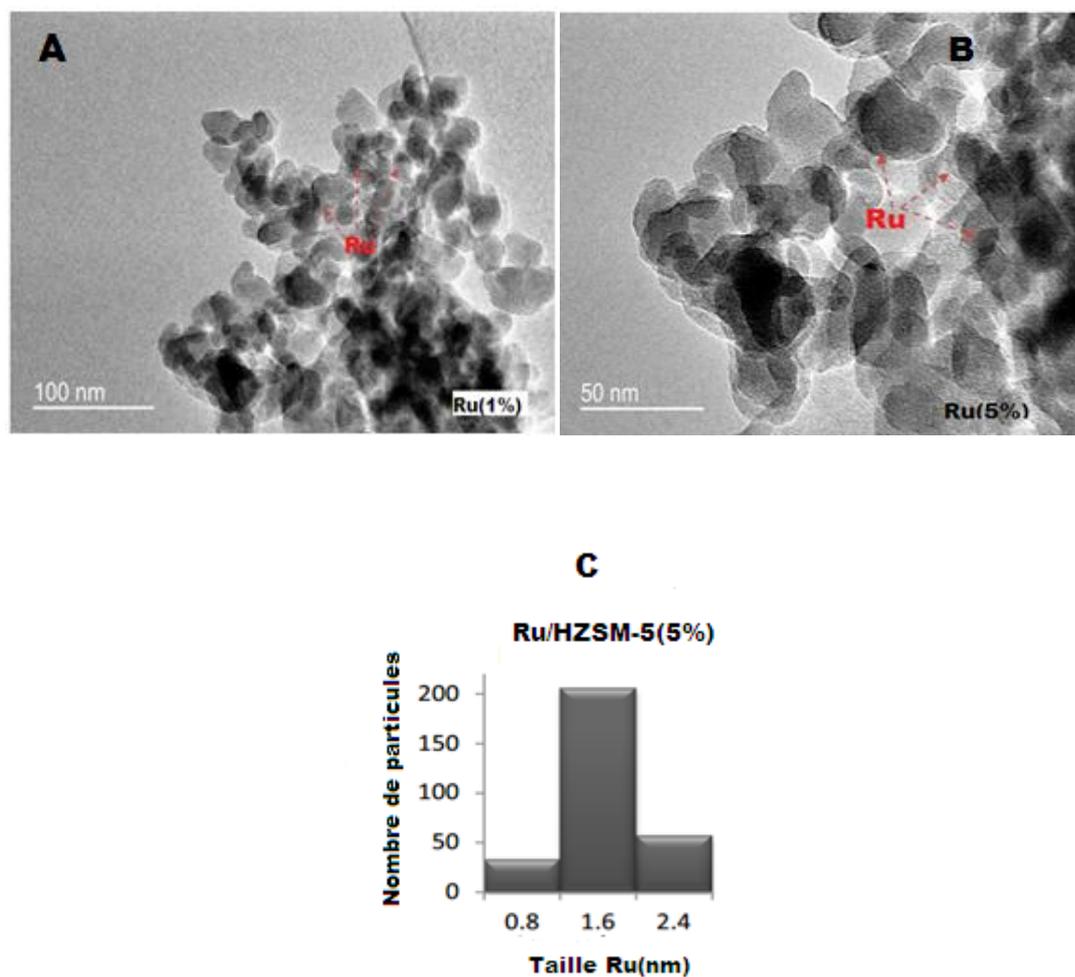


Figure III.3: Images MET à différentes résolutions : du Ru/HZSM-5(1%) et Ru/HZSM-5(5%) avec histogrammes de distributions de tailles.

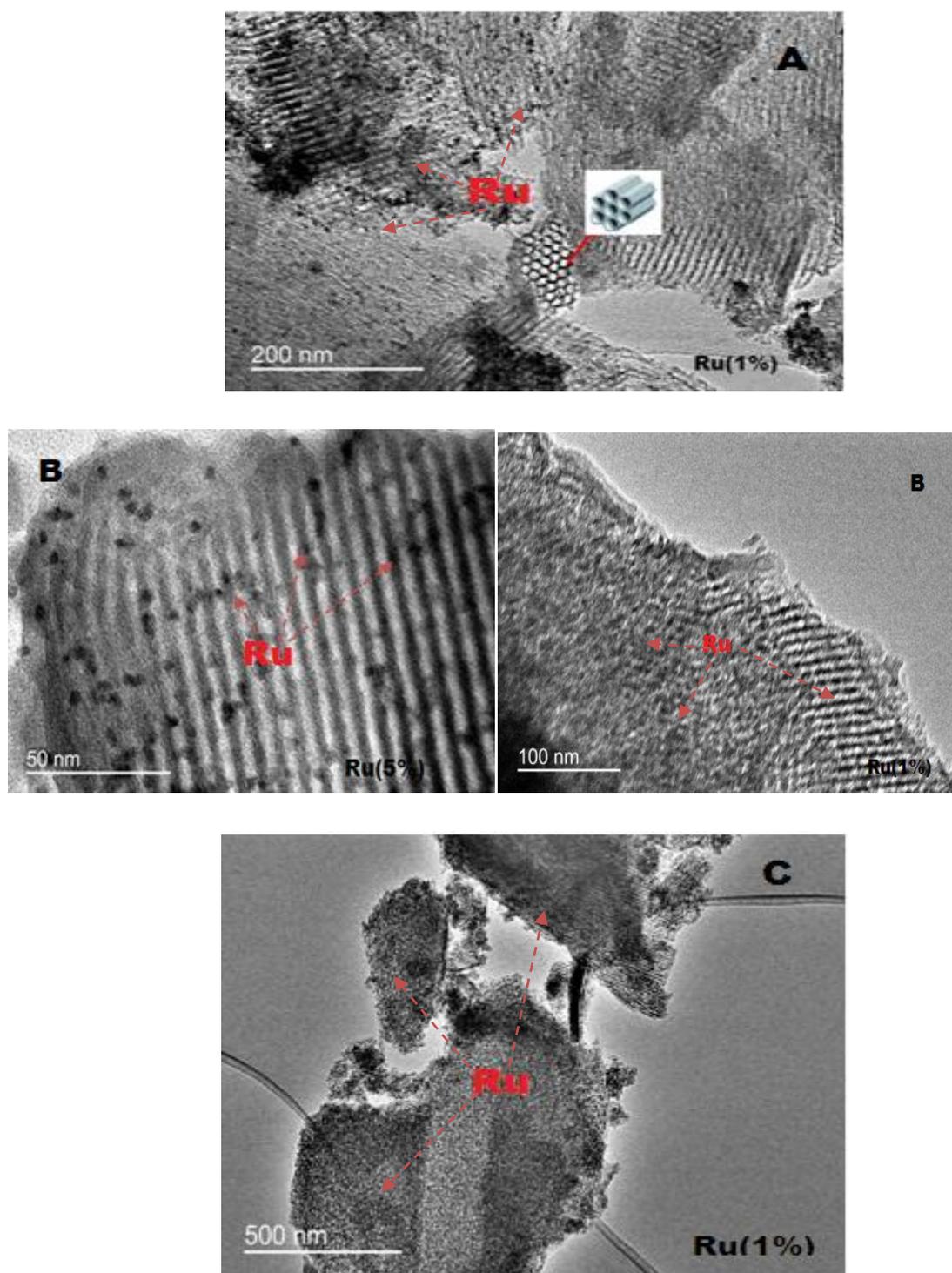


Figure III.4: Images du MET du matériau Ru/SBA-15 à différentes résolutions : (A,B) images MET à basse résolution du Ru/SBA-15(1%) et Ru/SBA-15(5%). (C) image MET à haute résolution du Ru/SBA-15(5%).

III.5 Adsorption /désorption de N₂

Afin de mettre en évidence une modification éventuelle de la porosité des supports après insertion du ruthénium, nous avons réalisé des mesures des isothermes de sorption par adsorption de N₂ inerte chimiquement et de taille appropriée pour pénétrer dans les pores. Les isothermes obtenus pour les catalyseurs Ru/DD3, Ru/HZSM-5 et Ru/SBA-15 aux teneurs de 1% et 5% sont présentées sur la figure III.5.

Les matériaux DD3, Ru/DD3(1%) et Ru/DD3(5%) présentent des isothermes de type II en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [13]. Ces isothermes montrent clairement une boucle d'hystérésis du type H₁ [13], qui est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme.

Le matériau Ru/SBA-15(5%) présente une isotherme de type IV compatible aux mésoporeux en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [13] avec une boucle d'hystérésis du type H₁ [13]. Cela montre des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. Par ailleurs les isothermes des zéolithes Ru/HZM-5(1%) et Ru/NaZSM-5(1%) présentent une isotherme de type II avec une boucle d'hystérésis étroite [14] qui apparaissent entre les pressions relatives $P/P^0 = 0.8-1$ à une forte adsorption d'azote ($V_{\text{adsorbé}} \sim 550 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). En effet, cela prouve l'ouverture des pores de la zéolithe après insertion du ruthénium qui permet la diffusion rapide de N₂.

Les caractéristiques texturales des différents catalyseurs sont regroupées dans le tableau III.3 ; ce dernier montre clairement que l'incorporation du ruthénium maintient la structure microscopique et mésoscopique du support. La surface spécifique ainsi que le volume poreux dans le cas du kaolin DD3 a augmenté avec le taux de ruthénium inséré (5%). Cette augmentation de la surface est proportionnelle à la quantité du ruthénium inséré dû au changement dans l'empilement des feuillets d'argile qui favorise l'augmentation du volume poreux. Par ailleurs la diminution de la surface spécifique ainsi que le volume poreux du kaolin DD3 après insertion du ruthénium (1%) est attribué à l'obstruction partielle des pores par les espèces de ruthénium les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote. Dali et coll [15] ont trouvé des résultats similaires pour leur matériau l'oxyde de ruthénium supporté sur la Bentonite activée par acide (5 % Ru/H-Mont). De même pour la zéolithe HZSM-5, une augmentation de surface spécifique est observée (Tableau III.3).

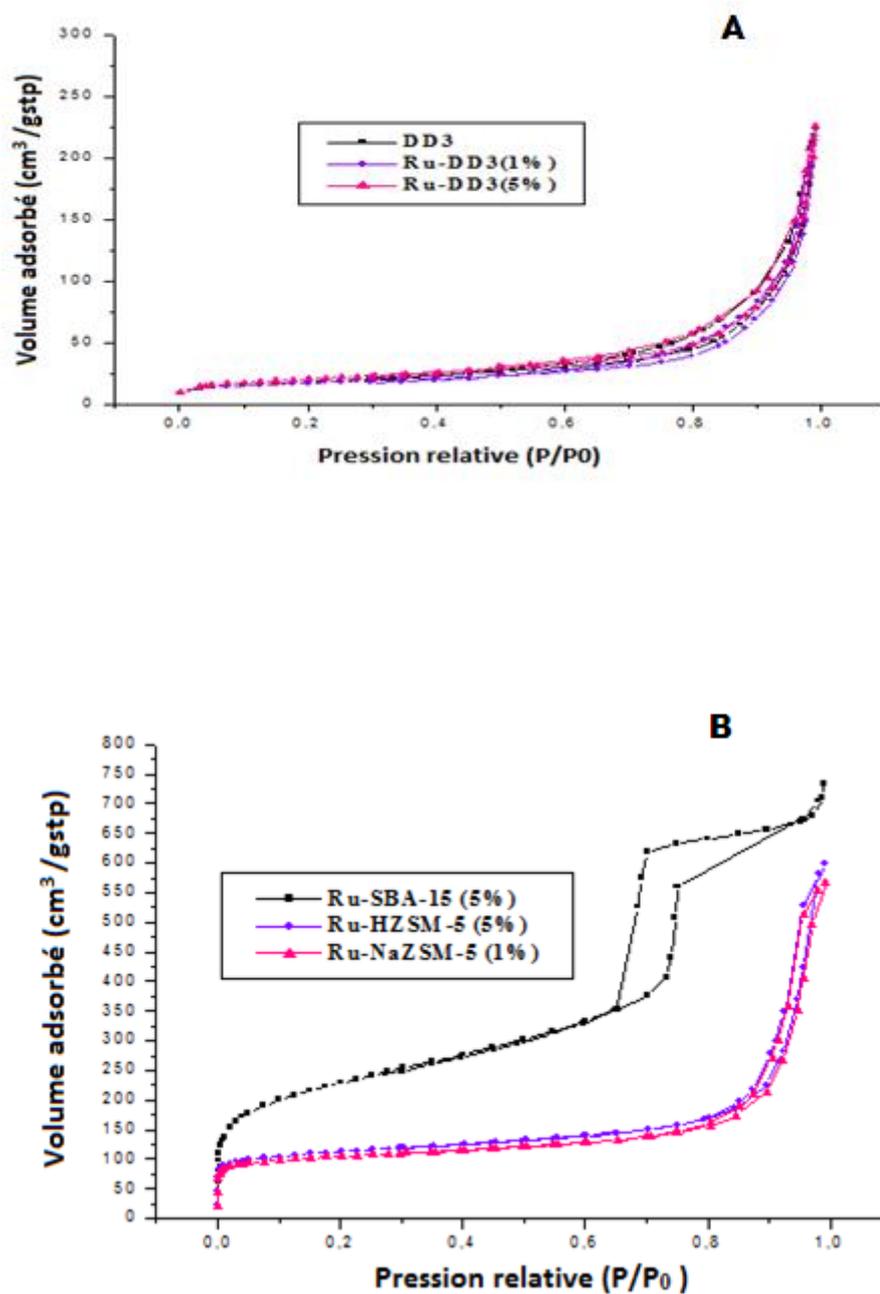


Figure III.5: Isothermes d'adsorption-désorption N₂ des catalyseurs(A)Ru/DD3, (B)Ru/SBA-15 et Ru/HZSM-5.

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs monométalliques

On note que la faible diminution de surface spécifique et le volume poreux de la SBA-15 diminuent avec l'augmentation de la teneur du ruthénium (5%) ; en effet cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de ruthénium. Des résultats similaires ont été reportés par Subhenjit et coll [11] sur le matériau SBA-15 imprégné par du ruthénium ; les auteurs ont observé que l'incorporation d'une quantité relativement importante du ruthénium entraîne une diminution de surface spécifique du matériau Ru/SBA-15 qui indique une déformation et une distorsion partielle des pores par blocage de certains canaux après la formation de nanoparticules de Ru.

Tableau III.3: Propriétés texturales des différents catalyseurs.

Catalyseur	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume poreux total ($cm^3 \cdot g^{-1}$) $P/P^0 = 0.998$	$S_{micropores-t}$ plot	$V_{micropores}$ t-plot	Diamètre des pores (nm)
DD3	62	0.37	60	0.001	1.2
Ru/DD3(1%)	59	0.34	61	0	1.2
Ru/DD3(5%)	73	0.34	70	0	1.2
Ru/NaZSM5(1%)	131	0.89	165	0.1	-
Ru/HZSM 5(5%)	138	0.84	164	0.1	-
SBA-15	1011	1,22			9,32
Ru/SBA-15(5%)	808	1.06	100	0.04	-

Références bibliographiques

- [1] M. Thiry, Les kaolinites des Argiles de Provins: géologie et cristallinité, *Bulletin de Minéralogie*, 105 (1982) 521.
- [2] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, (2012).
- [3] S. Zen and F.Z. El Berrichi, Adsorption of tannery anionic dyes by modified, kaolin from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 6024.
- [4] N. ThiBichHien, H. Young Kim, M. Jeon, J. Hee Lee, M. Ridwan, R. Tamarany and C. Won Yoon, Ru-N-C Hybrid Nanocomposite for Ammonia Dehydrogenation: Influence of N-doping on Catalytic Activity, *Materials*, 8 (2015) 3442.
- [5] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, Allylic oxidation of cyclohexene over ruthenium-doped titanium-pillared clay, *RSC advances*, 5 (2015) 29167.
- [6] C. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th Edition, Elsevier, Amsterdam, (2007).
- [7] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 5th Revised Edition, Elsevier, (2007).
- [8] M. Tajbakhsh, H. Alinezhad, M. Nasrollahzadeh and T.A. Kamali, Preparation, characterization and application of nanosized CuO/HZSM-5 as an efficient and heterogeneous catalyst for the N-formylation of amines at room temperature, *Journal of colloid and interface science*, 471 (2016) 37.
- [9] H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, K. Liew and J. Li, Preparation and catalytic activity for Fischer-Tropsch synthesis of Ru Nanoparticles confined in the channels of mesoporous SBA-15, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 9706.
- [10] H. Li, R. Wang, Q. Hong, L. Chen, Z. Zhong, Y. Kolytyn, J. Calderon-Moreno and A. Gedanken, Ultrasound-assisted polyol method for the preparation of SBA-15-supported ruthenium nanoparticles and the study of their catalytic activity on the partial oxidation of methane, *Langmuir*, 20 (2004) 8352.

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs monométalliques

[11]S. Hazra, H. Joshi, B.K. Ghosh, A. Ahmed, T. Gibson, P. Millner and N.N. Ghosh, Development of a novel and efficient H₂O₂ sensor by simple modification of a screen printed Au electrode with Ru nanoparticle loaded functionalized mesoporous SBA15, RSC Advances, 5 (2015) 34390.

[12] I.L. Simakova, Y.S. Demidova, M.N. Simonov, P.S. Niphadkar, V.V. Bokade, N. Devi, P.L. Dhepe and D.Y. Murzin, Mesoporous carbon and microporous zeolite supported Ru catalysts for selective levulinic acid hydrogenation into γ -valerolactone, Catalysis for Sustainable Energy, 6 (2019) 38.

[13]T.J.Barton, L.M.Bull, W.G.Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A.Monson,G.Pez, G.W.Scherer, J.C.Vartuli and O.M.Yaghi , Tailored porous materials, Chemistry of Materials, 11 (1999) 2633.

[14] D.W.Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, Wiley, (1973).

[15]A.Dali, préparation et caractérisation de matériaux à base de Ruthénium déposé sur argile à piliers d'oxydes de métaux de transition. Application aux réactions d'oxydations, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2016).

Application catalytique : oxydation aérobie de l'alcool benzylique

CHAPITRE IV

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

IV.1 Introduction

Il existe une grande quantité de catalyseurs métalliques supportés rapportés pour l'oxydation aérobie des alcools, allant des complexes métalliques homogènes nanoparticules métalliques supportées sur une variété de matériaux [1-3]. Pour les enjeux environnementaux et économiques, les réactions catalysées par les métaux utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant ont un grand potentiel en raison des propriétés inhérentes de l'O₂ pour être bon marché, facilement disponible et assurer une économie d'atomes élevée. Comme, du point de vue thermodynamique, ces réactions sont favorables. Cependant, les exemples de réactions d'oxydation sélective impliquant l'O₂ sont encore peu nombreux, essentiellement pour les raisons cinétiques. Les réactions d'oxydation aérobie sont mieux mises en œuvre en flux continu en utilisant des catalyseurs hétérogènes [4,5].

Notre application catalytique en oxydation aérobie de l'alcool benzylique en phase liquide, a été testée sur catalyseurs de nanoparticules de Ru et d'Ir supportées sur des matériaux microporeux (Kaolin DD3, zéolithe ZSM-5) et mésoporeux (SBA-15) pour définir les conditions opératoires optimales. La réaction d'oxydation aérobie se fait, par action d'un oxydant sur l'alcool benzylique dans le toluène ou le décane. Habituellement, les oxydants toxiques et / ou homogènes, tels que CrO₃, KMnO₄, MnO₂, SeO₂ et Br₂, sont stoechiométriquement utilisés [6]. Du point de vue environnemental, ces oxydants doivent être remplacés par des oxydants propres tels que H₂O₂ aqueux, particulièrement l'oxygène moléculaire [7]. Les produits issus de cette réaction sont principalement le benzaldéhyde et l'acide benzoïque (Figure IV.1).

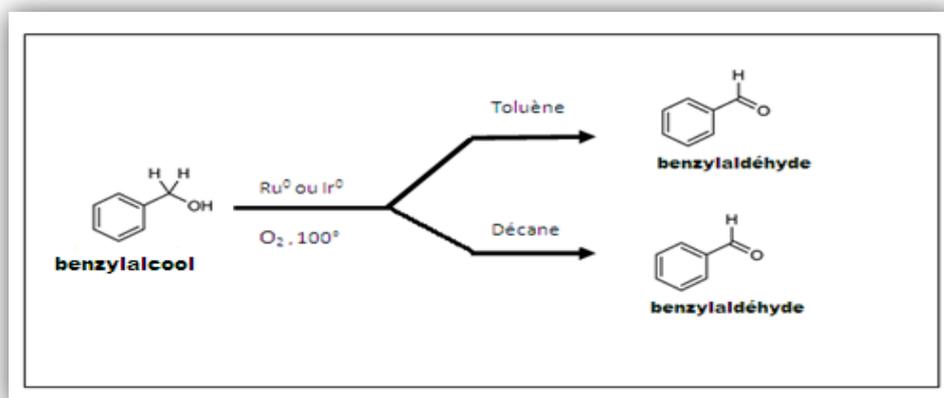


Figure IV.1: Schéma de réaction d'oxydation aérobie de l'alcool benzylique.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

IV.2 Réaction d'oxydation de l'alcool benzylique par l'oxygène moléculaire (O₂)

IV.2.1 Test catalytique

L'oxydation aérobie est réalisée en phase liquide en mode lit agité à une température de réaction 100°C. Le mélange de réactifs, 10 mL de toluène à température de reflux avec 50 mg de catalyseur de nanoparticules de Ru ou d'Ir supportées sur un matériau microporeux et /ou mésoporeux en utilisant 1 mmol d'alcool, 1 mmol de mésitylène (standard interne pour GC) et 20 µL de 5,5 M TBHP (hydroperoxyde de tert-butyle ; 0,11 mmol) ont été mis sous un courant d'O₂ pur de débit 10 ml / min. La conversion est suivie par des prélèvements de petites quantités à différents intervalles de temps en les analysant par une CPG.

Dans l'étude de la stabilité du catalyseur, ce dernier a été récupéré à la fin du test, rincé plusieurs fois avec de l'acétone et séché à 60°C dans une étuve.

L'influence des paramètres (le débit de O₂, la quantité d'hydroperoxyde de tert-butyle, la teneur et le type du métal) sur l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur a été étudiée.

IV.2.2 Résultats

Les catalyseurs à base de nanoparticules de Ruthénium et d'Iridium supportés sur les matériaux microporeux (DD3, HZSM-5) et mésoporeux (SBA-15) ont été testés dans l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique dans du toluène à 100 ° C. Les conditions retenues, ci-après, ont été définies après optimisation de certains paramètres comme le taux de flux d'O₂ et la quantité d'hydroperoxyde de tert-butyle ajoutée (Tableaux IV. 1&3).

IV.2.2.1 Activité catalytique sur les catalyseurs à base de Ru

Le test préliminaire a été réalisé sur le catalyseur Ru/DD3 avec la teneur la plus élevée en Ru(5%), à savoir Ru/DD3(5%) pour un rapport support/Ru égal à 40 sur une période de 3

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

h. Sous air statique (pas de flux), l'oxydation de l'alcool benzylique a eu lieu, mais la réaction était incomplète (Tableau IV.1, entrée 1).

Les entrées 1 à 6 montraient les activités catalytiques d'oxydation de l'alcool benzylique en fonction de la modification de la quantité sous-stoechiométrique (10% en mole du support) de tert-butylhydroperoxyde (TBHP) ajoutée et du débit de l'oxygène moléculaire O_2 chauffée à une température de réaction de $100^\circ C$ avec un temps de réaction ajusté à 3h.

On remarque que l'augmentation de la quantité TBHP a un effet négatif sur la conversion et le rendement de la réaction, cela est probablement en raison de l'effet des molécules d'oxydant, tandis que la sélectivité des produits est restée pratiquement inchangée.

D'autre part, la conversion de l'alcool benzylique en benzaldéhyde est 94% avec un rendement faible de 87% (Tableau IV.1, entrée 2) par rapport aux autres entrées en absence d' O_2 . Par contre sous un débit de O_2 (10ml/min) et en absence de TBHP, la conversion augmente à 100% et le rendement en benzaldéhyde s'améliore (Tableau IV.1, entrée 3). Néanmoins, la variation du débit en O_2 ainsi en quantité de TBHP ne modifieront pas la conversion en benzaldéhyde ni le rendement (Tableau IV. 1, entrées : 3, 4, 5, 6).

Le même test a été réalisé en présence de décane comme solvant, avec un débit de O_2 supérieur à 20mL/min et 20 μL de TBHP 5,5 M, il a été observé que la conversion de l'alcool benzylique et la sélectivité n'ont pas trop changé par rapport à l'oxydation en présence du toluène.

Nous avons constaté à travers les tests catalytiques réalisés sur le catalyseur Ru/DD3(5%) en présence des solvants (Toluène et décane) que le produit majoritaire formé est le benzaldéhyde avec un taux de sélectivité aux environ de 96% et l'acide benzoïque n'a été formé qu'après l'ajout de l'acide sulfurique et de méthanol sous reflux.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

Dans le tableau IV.2, les conditions opératoires du Tableau IV.1, Entrée 5 ont été utilisées pour une durée de réaction de 3h sur les différents catalyseurs sauf pour le catalyseur Ru/NaZSM-5(1%) qui a été testé pour un temps de réaction 6h mais cette prolongation n'a pas influencé le rendement du benzaldéhyde qui est resté approximativement le même que celui de 3h (Tableau IV.2). La conversion ultérieure de l'alcool benzylique entre 3 et 6 heures a entraîné apparemment à une oxydation non sélective de ce dernier.

Nous observons que la conversion de l'alcool benzylique augmente avec la teneur en ruthénium indépendamment de la nature du support et ceci pour un rapport molaire substrat / Ru inférieur à 200 (c'est-à-dire pour des charges de ruthénium supérieures à moins de 1% en poids). Ceci est expliqué par la taille identique des nanoparticules du ruthénium déposé sur les différents supports et leur bonne accessibilité à ces derniers. Le benzaldéhyde est le produit principal détecté dans cette réaction.

Tableau IV. 1: Optimisation de paramètres réactionnels de l'oxydation de l'alcool benzylique sur le catalyseur Ru/DD3(5%) par l'O₂.

Entrée	Débit O ₂ (mL/min)	TBHP 5.5 M (μL)	Conversion (%)	Selectivité (%)	Rendement (%)
1	0	0	100	94.5	94.5
2	0	20	94	93	87
3	10	0	100	96	96
4	10	10	100	96	96
5	10	20	100	97	97
6	20	20	100	96	96

^a une quantité de catalyseur, 50 mg; alcool benzylique 1 mmol; solvant, toluène 10 ml; température de réaction 100 ° C.

En outre, le catalyseur Ru/DD3(5%) se distingue des autres catalyseurs avec la meilleure activité et sélectivité par rapport aux autres catalyseurs avec un rendement en

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

benzaldéhyde de 97% pendant 3h de réaction (Tableau IV.2, entrée 3). Ceci s'explique par la teneur élevée en ruthénium et l'accessibilité de l'argile DD3 aux nanoparticules de Ru.

Par ailleurs, en comparant les sélectivités en benzaldéhyde des deux catalyseurs Ru/HZSM-5(5%) (Tableau IV.2 entrée 7&8) et Ru/DD3(5%) (Tableau IV.2, entrée 3), elle est plus élevée de 30% dans le catalyseur Ru/DD3(5%). Ceci s'explique par la synergie entre les métaux présents en trace dans l'argile DD3 et les nanoparticules de Ru.

Le test catalytique sur l'argile DD3 révèle un rendement de 11% en benzaldéhyde et une très faible sélectivité (Tableau IV.2, entrée 1 & 8).

Il apparaît que les nanoparticules de Ru déposées sur le kaolin DD3 augmentent le nombre de sites actifs sur le support et pourraient promouvoir davantage l'activité de l'argile et par conséquent provoquer une augmentation de conversion de l'alcool benzylique et de sélectivité des produits. L'insertion du ruthénium a provoqué une augmentation de la conversion. Ceci peut être relié à l'augmentation du nombre des sites acides (acide de Lewis et de Bronsted) [8]. Une étude a montré que le TBHP est un oxydant qui favorise l'oxydation allylique [9-11].

D'autre part les résultats sur le Ru/DD3(5%) révèlent que le ruthénium contribue efficacement dans l'activité catalytique.

Des essais sur l'oxydation de l'alcool para-méthoxy benzylique, également, ont été testés avec le catalyseur Ru/DD3(5%) dans les conditions précédemment optimisées pour l'alcool benzylique (cf. tableau IV.2, entrée 3) mais la conversion de cet alcool était beaucoup moins que l'alcool benzylique (76% au lieu de 100%).

De même le rendement en para-méthoxy benzaldéhyde était seulement de 71% comparativement à 97% pour le benzaldéhyde. Ceci révèle l'influence négative du groupement méthoxy donneur d'électron sur les performances d'oxydation d'un tel catalyseur. Les espèces oxydantes ne sont pas électrophiles dans nos conditions ou plus les interactions sont probablement plus fortes du cycle aromatique de l'alcool para-méthoxybenzylique avec la surface des nanoparticules du Ru par rapport à l'alcool benzylique.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

Tableau IV.2: Oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par O₂ sur des catalyseurs à base de Ru en suspension dans du toluène.

Entrée	Catalyseur	Teneur en Ru (wt. %)	Subst./Ru (mol/mol)	t (h)	Conversion (%)	Selectivité (%)	Rendement (%)
1	DD3	0	-	3	46	23	11
2	Ru/DD3(1%)	1	200	3	56	77	43
3	Ru/DD3(5%)	5	40	3	100	97	97
4	Ru/SBA-15(1%)	1	202	3(6)	20 (14)	-	27.2 (29.3)
5	Ru/SBA-15(5%)	0.33	613	3	19.5	92	18
6	Ru/NaZSM-5 (1%)	0.5	396	3(6)	92 (97)	75 (71)	69 (69)
7	Ru/HZSM-5 (1%)	2.1	241	3(6)	-	-	6.3(7.2)
8	Ru/HZSM-5 (5%)	5	40	3	100	67	67

Quantité de catalyseur, 50 mg; alcool benzylique 1 mmol; solvant : toluène 10 ml; Débit d'O₂ : 10 mL / min; L'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) : 0,1 mmol; température de réaction 100 ° C.

La stabilité a été étudiée sur le catalyseur Ru/DD3(5%) au cours de cinq cycles consécutifs (Tableau IV.3). Le catalyseur est récupéré puis lavé plusieurs fois avec de l'acétone afin d'enlever les produits de réaction et les réactifs n'ayant pas réagi, et restés piégés dans les pores du catalyseur. Le catalyseur est réutilisé dans les mêmes conditions pour un deuxième test, puis à nouveau lavé et réutilisé pour un troisième, quatrième et cinquième test. Les résultats sont présentés dans le tableau IV. 3.

D'après le tableau IV.3, la conversion de l'alcool benzylique est maintenue à 100%. La sélectivité en benzaldéhyde diminue de façon importante, il faut noter qu'à partir du deuxième cycle, le catalyseur Ru/DD3(5%) devient moins sélectif en benzaldéhyde.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

Tableau IV.3: Stabilité du Ru/DD3(5%) dans l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique.

Nombre de cycles catalytiques	Conversion de l'alcool benzylique (%)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)	Rendement en benzaldéhyde (%)
2 ^{ème}	99	63	62
3 ^{ème}	99	66.8	67
4 ^{ème}	99.5	55.9	55
5 ^{ème}	99.5	56	55

Quantité de catalyseur récupéré; alcool benzylique 1 mmol; solvant toluène 10 ml; Débit d'O₂ : 10 mL / min; température de réaction 100 ° C; temps de réaction 3 h.

L'analyse par fluorescence X du catalyseur après le premier cycle a montré une perte de charge importante de ruthénium qui passe de 5% à 3% de poids. De plus, la teneur en Ru dans le catalyseur n'a pas changé ainsi l'activité catalytique lors des 4 cycles catalytiques comme l'indique le tableau IV.3. Cependant, la diminution de sélectivité de benzaldéhyde à partir du 2^{ème} cycle pourrait être due à la diminution du rapport support/Ru en raison des pertes de catalyseur lors de la récupération[11]. Il est également possible que le changement d'état d'oxydation du ruthénium sur la surface des nanoparticules pendant les cycles catalytiques est responsable de la baisse de la sélectivité en aldéhyde. En tout état de cause, une augmentation significative de la taille des nanoparticules ne peut pas être incriminée comme en témoignent les images MET du matériau récupéré (Figure IV.2).

Ainsi, la désactivation par couverture des sites peut changer la sélectivité des différentes réactions [12,13]. Le changement de la sélectivité après le 2^{ème} test catalytique observé pour les catalyseurs Ru/DD3(5%) peut s'expliquer par la couverture des sites actifs causée par blocage des pores [14,15]; malgré la bonne dispersion des nanoparticules sur la surface du support (Figure IV.2). L'image MET du catalyseur Ru/DD3(5%) montre des nanoparticules bien dispersés avec une valeur moyenne de leur diamètre égal à 2 nm.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

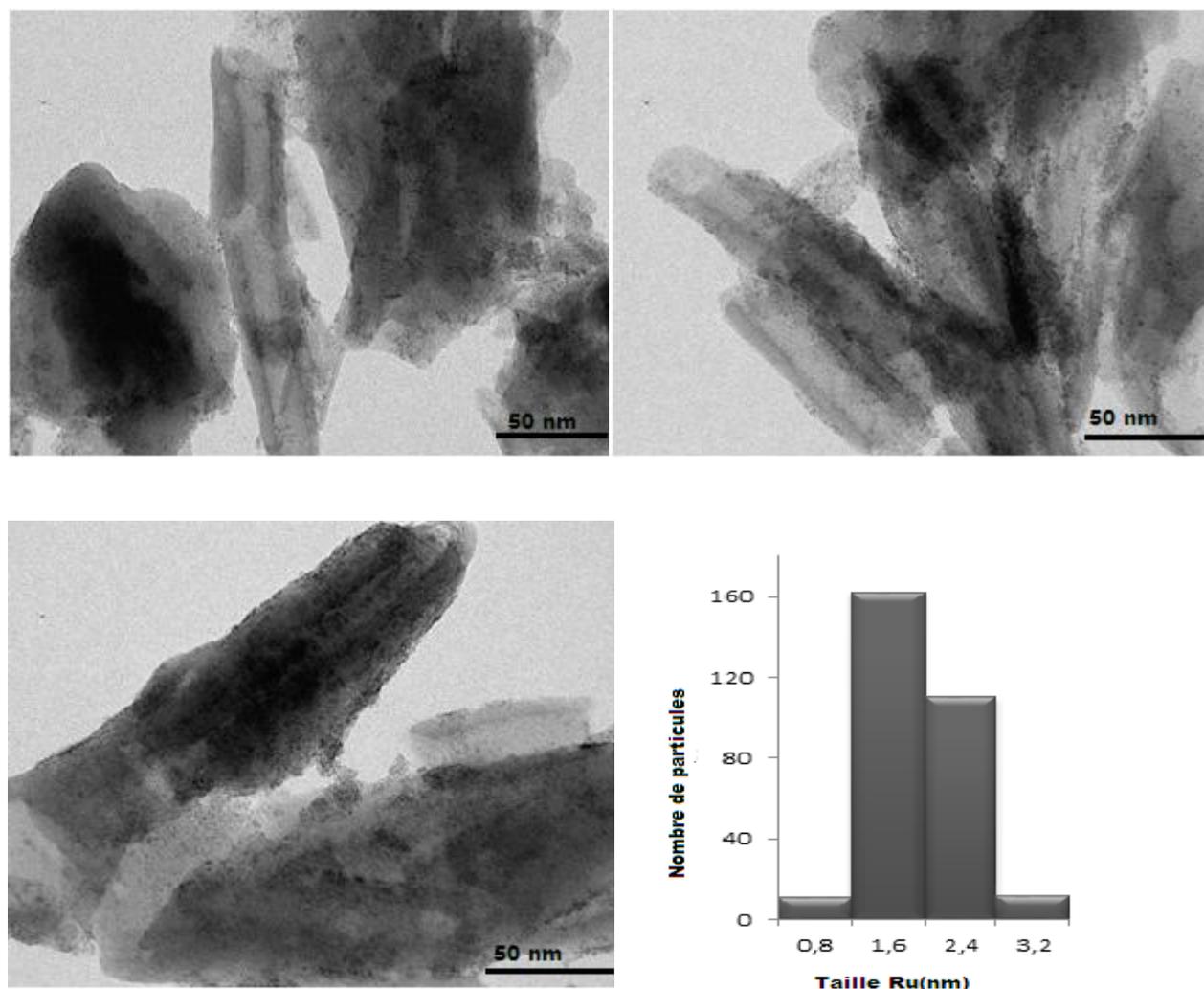


Figure IV. 2: Micrographies MET du catalyseur Ru/DD3(5%) après le 5^{ème} cycle catalytique.

IV.2.2.2 Etude par Spectroscopie des Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Pour étudier les propriétés de surface du catalyseur le plus actif pour cette étude Ru/DD3(5%) avant et après l'oxydation aérobie de l'alcool benzylique, des mesures d'XPS ont été réalisées.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

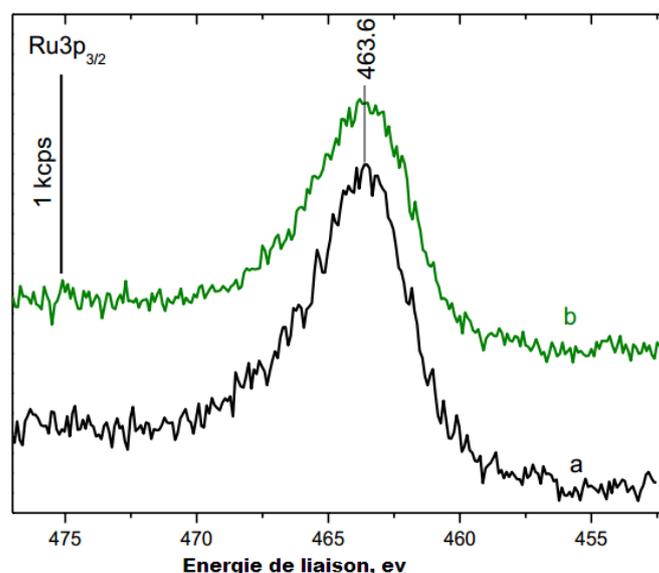


Figure IV.3: Ru 3p_{1/2} spectres pour Ru/DD3(5%) avant et après le test catalytique.

La figure IV.3 montre les spectres Ru (3p_{3/2}) du catalyseur Ru/DD3(5%) avant et après test catalytique. Le pic principal des spectres est centré à ≈ 463.6 eV, lequel est attribué aux espèces Ru³⁺ [16-19]. Le profil du pic obtenu de Ru (3p_{3/2}) de l'échantillon Ru/DD3(5%) n'a pas changé avant et après test catalytique avec absence d'épaulement des deux côtés du pic principal ce qui montre l'absence d'autres espèces du ruthénium dans ce catalyseur. Nous ne constatons aucun déplacement de pic après réaction, ce qui indique que le ruthénium ne change pas d'état chimique. Cela peut être expliqué aussi par l'oxydation des nanoparticules de Ru aux ions Ru³⁺ par l'air lors du stockage des catalyseurs après réduction avec du NaBH₄.

IV.2.2.3 Activité catalytique sur les catalyseurs à base d'Ir

De même que l'étude préliminaire réalisée sur le catalyseur à base de Ru, Le test préliminaire a été réalisé sur le catalyseur Ir/DD3(1%) pour un rapport support/Ru égal à 40 sur deux périodes de 3 h et 6 h. Sous air statique (pas de flux), l'oxydation de l'alcool benzylique a eu lieu (Tableau IV.4, entrée 1). Une prolongation de durée de réaction de 6h a été réalisée pour augmenter le rendement en benzaldéhyde (Tableau IV.4, entrée 2).

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

Les résultats des entrées 1 à 4 montraient des rendements en benzaldéhyde relativement faibles par rapport à ceux obtenus pour le catalyseur à base du ruthénium. Cependant, le rendement le plus élevé est obtenu en présence de TBHP en absence de O₂ durée 6h (Tableau IV.4, entrées 2 et 4).

Tableau IV.4: Optimisation de paramètres réactionnels de l'oxydation de l'alcool benzylique sur le catalyseur Ir/DD3(1%) par l'O₂.

Entrée	t (h)	Débit O ₂ (mL/min)	TBHP 5.5 M(μL)	Conversion (%)	Selectivité (%)	Rendement (%)
1	3	-	20	-	-	17.3
2	6	-	20	-	-	20.4
3	3	10	20	-	-	10.3
4	6	10	20	-	-	13.6

^a une quantité de catalyseur, 50 mg; alcool benzylique 1 mmol; solvant, toluène 10 ml; température de réaction 100 ° C.

Nous avons maintenu les conditions opératoires du tableau IV.4, entrée 2 pour l'étude de l'activité catalytique des catalyseurs pour une durée de réaction de 3h. Nous remarquons que le rendement en benzaldéhyde augmente avec la teneur en Ir et il est meilleur pour le catalyseur Ir/DD3(5%) par rapport aux autres catalyseurs. Ceci est expliqué par l'accessibilité des supports aux nanoparticules d'Ir. Cependant, le rendement en benzaldéhyde est relativement identique pour les catalyseurs d'Ir supportés le mésoporeux SBA-15 et la zéolithe HZSM-5 et ceci pour les teneurs 1% et 5% en Ir.

Le tableau IV. 5 montre que les catalyseurs Ir/DD3(1%) et Ir/DD3(5%) ont les rendements les plus élevés en benzaldéhyde par rapport aux autres catalyseurs (Tableau IV.5, entrée 2 & 3), qui s'explique par l'accessibilité de l'argile DD3 aux nanoparticules d'Ir.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

Tableau IV. 5: Oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par O₂ sur des catalyseurs à base d'Ir en suspension dans du toluène.

Entrée	Catalyseur	Teneur en Ir(wt. %)	Subst./Ir (mol/mol)	t (h)	Conversion (%)	Selectivité (%)	Rendement (%)
1	DD3	0	-	3	46	23	11
2	Ir/DD3(1%)	8.3	46	3(6)	-	-	17.3 (20.4)
3	Ir/DD3(5%)	18.3	-	3	-	-	23.5
4	Ir/SBA-15(1%)	1.37	-	3	29	46	8
5	Ir/SBA-15(5%)	1.09	-	3	37	34	10.3
6	Ir/HZSM-5 (1%)	0.8	-	3	50	41	8
7	Ir/HZSM-5 (5%)	2.21	-	3	42	55	10

Quantité de catalyseur, 50 mg; alcool benzylique 1 mmol; solvant : toluène 10 ml; Débit d'O₂ : 10 mL / min; L'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) : 0,1 mmol; température de réaction 100 ° C.

D'après notre recherche bibliographique sur les applications catalytiques des argiles, notre étude s'avère première sur l'oxydation de l'alcool benzylique en présence d'un catalyseur d'Ir supporté sur une argile et plus particulièrement le kaolion DD3.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

Références bibliographiques

- [1] T. Mallat and A. Baiker, Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts, *Chemical reviews*, 104 (2004) 3037.
- [2] H. Pennemann and G. Kolb, Microstructured reactors as efficient tool for the operation of selective oxidation reactions, *Catalysis Today*, 278(2016) 3.
- [3] A. Tanimu, S. Jaenicke and K. Alhooshani, Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications, *Chemical Engineering Journal*, 327(2017) 792.
- [4] H.P. Gemoets, Y. Su, M. Shang, V. Hessel, R. Luque and T. Noel, Liquid phase oxidation chemistry in continuous-flow microreactors, *Chemical Society Reviews*, 45 (2016) 83.
- [5] A. Gavriilidis, A. Constantinou, K. Hellgardt, K. K. Hii, G. J. Hutchings, G. L. Brett, S. Kuhn and S. P. Marsden, Aerobic oxidations in flow: opportunities for the fine chemicals and pharmaceuticals industries, *Reaction chemistry & engineering*, 1 (2016) 595.
- [6] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight and G. J. Hutchings, Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts, *Science* 311(2006) 362.
- [7] B. Z. Zhan, and A. Thompson, Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols. *Tetrahedron*, 13 (2004), 2917.
- [8] A. Dali, préparation et caractérisation de matériaux à base de Ruthénium déposé sur argile à piliers d'oxydes de métaux de transition. Application aux réactions d'oxydations, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2016).
- [9] G. Von Willingh, H. S. Abbo and S. J. J. Titinchi, Selective oxidation reactions over tri- and tetradentate oxovanadium (IV) complexes encapsulated in zeolite-Y, *Catalysis Today*, 227 (2014) 96.
- [10] M. R. Maurya, M. Kumar, A. Kumar and J. Costa Pessoa, Oxidation of p-chlorotoluene and cyclohexene catalysed by polymer-anchored oxovanadium(IV) and copper(II) complexes of amino acid derived tridentate ligands†, *Dalton Transactions*, (2008) 4220.

Chapitre IV : Application catalytique : Oxydation aérobie de l'alcool benzylique

- [11] M. Salavati-Niasari, M. Shaterian, M.R. Ganjali and P. Norouzi, Oxidation of cyclohexene with tert-butylhydroperoxide catalyzed by host (nanocavity of zeolite-Y)/guest (Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes of N,N'-bis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 261 (2007) 147.
- [12] H.C. Beinaert, R. Vermeuleu and G.F. Froment, A recycle electrobalance reactor for the study of catalyst deactivation by coke formation, *In Studies in Surface Science and Catalysis*, 88 (1994) 97.
- [13] M.F. Reyniers, H. Beirnaert and G.B. Marin, Influence of coke formation on the conversion of hydrocarbons: I. Alkanes on a USY-zeolite, *Applied Catalysis A: General*, 202 (2000) 49.
- [14] J.W. Beekman and G.F. Froment, Catalyst deactivation by active site coverage and pore blockage, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 18 (1979) 245.
- [15] G. Froment, The modeling of catalyst deactivation by coke formation, *In Studies in Surface Science and Catalysis*, 68 (1991) 53.
- [16] C. Leterme, C. Fernández, P. Eloy, E.M. Gaigneaux and P. Ruiz, The inhibitor role of NH₃ on its synthesis process at low temperature, over Ru catalytic nanoparticles, *Catalysis Today*, 286 (2017) 85.
- [17] J.V. Veselovskaya, P.D. Parunin, O.V. Netskina, L.S. Kibis, A.I. Lysikov and A.G. Okunev, Catalytic methanation of carbon dioxide captured from ambient air, *Energy*, 159 (2018) 766.
- [18] R. Bavand, A. Yelon and E. Sacher, X-ray photoelectron spectroscopic and morphologic studies of Ru nanoparticles deposited onto highly oriented pyrolytic graphite, *Applied Surface Science*, 355 (2015) 279.
- [19] D.J. Morgan, Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials, *Surface and Interface Analysis*, 47 (2015) 1072.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs que nous avons pris en charge dans notre thème étudié initialement, consistent en la valorisation du kaolin « DD3 » de provenance Djebel Debagh à Guelma (en abondance dans cette région) et son application comme catalyseur afin d'évaluer ses performances catalytiques. Il s'avère que cette réaction catalytique est l'oxydation en phase liquide en présence de l'oxygène moléculaire en tant qu'oxydant. Cette réaction largement utilisée dans différents secteurs de la chimie industrielle, permet d'obtenir des intermédiaires chimiques portants des fonctions carbonyles ou oxydes transformables en produits finis des industries de chimie fine, de textile, de cosmétique.

La valorisation d'un matériau argileux local provenant Djebel Debagh, en raison des caractéristiques qu'il présente telles que : la surface spécifique, sa disponibilité et son aspect environnemental, et cela par son utilisation comme catalyseur après traitement ou à l'état pur.

La réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en présence de TBHP et/ou d'O₂ comme oxydant est une réaction hétérogène. Elle a été suivie par chromatographie. La réaction donne comme produit principal: le benzaldéhyde. Nous avons étudié aussi l'influence de divers paramètres expérimentaux comme l'effet du rapport substrat/Ru, l'effet de la quantité du TBHP et le débit de O₂, la nature du métal (Ru et Ir) et enfin l'étude de la stabilité des catalyseurs sur le rendement de la réaction.

Les nanoparticules de Ru et Ir supportés sur les matériaux microporeux et mésoporeux ont été obtenues par réduction des ions Ru³⁺ échangés précédemment avec les contre ions des supports. Cet échange a été effectué par voie humide avec différentes teneurs de 1 et 5 % en poids. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse physico-chimique (DRX, BET, fluorescence X, MET).

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par fluorescence X et qui ont confirmé la teneur réelle du métal (Ru) déposé et qui est proche de la quantité expérimentale notamment pour le catalyseur Ru/DD3. Ce pendant, l'introduction du Ru à des teneurs 1% et 5% n'a pas affecté significativement la composition chimique du support (DD3, HZSM-5 et SBA-15). En ce qui concerne les catalyseurs à base d'Iridium, l'introduction du l'Ir à des teneurs de 1% et 5% dans le kaolin DD3 n'entraîne pas une modification de la composition chimique except une faible diminution du pourcentage massique de quelques oxydes de métaux. Le résultat est similaire pour la zéolithe HZSM-5 et le mésoporeux SBA-15.

Conclusion générale

La diffraction des Rayons X a permis de mettre en évidence la conservation de la structure du kaolin DD3 après introduction du Ru à 1 % en absence de ses raies principales. Cela explique que les particules du ruthénium sont hautement dispersées sur le support argileux. Par ailleurs une augmentation de la distance interfoliaire a été constatée après introduction de 5% de Ru. Les catalyseurs à base de zéolithe HZSM-5 et SBA-15, leurs structures sont restées conservées après l'introduction du ruthénium aux teneurs 1% et 5%. Cela nous mène à conclure que les nanoparticules de ruthénium seraient hautement dispersées à la surface des supports et que leurs tailles seraient très petites.

La caractérisation par MET montre la présence des nanoparticules de ruthénium relativement uniformes avec un diamètre moyen de 1.6nm et réparties d'une manière homogène sur la totalité de la surface du support et ceci quelque soit la nature du support. D'un autre côté, la distribution de taille des nanoparticules s'est avérée indépendante du support

L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ montre des isothermes de type II pour les microporeux et de type IV pour les mésoporeux avec une boucle d'hystérésis de type H1. La surface spécifique du kaolin DD3 et de la zéolithe HZSM-5 ainsi leur volume poreux augmentent après l'introduction du ruthénium à 5%. Cette augmentation de la surface est proportionnelle à la quantité du ruthénium inséré due au changement dans la structure qui favorise l'augmentation du volume poreux. Par contre, on note une faible diminution de la surface spécifique et le volume poreux de la SBA-15 après insertion de 5% de ruthénium; en effet cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de ruthénium.

L'évaluation des performances catalytiques de nanoparticules du métal (Ru ou Ir) supportées sur le kaolin DD3 a montré que ce dernier se distingue des autres catalyseurs avec la meilleure activité et sélectivité avec un rendement en benzaldéhyde de 97% pendant 3h. Ceci s'explique par la teneur élevée en ruthénium et l'accessibilité de l'argile DD3 aux nanoparticules de Ru et d'Ir par rapport à la zéolithe HZSM-5 et le mésoporeux SBA-15.

Il apparaît que les nanoparticules de Ru déposés sur le kaolin DD3 augmente le nombre de sites actifs sur le support et pourrait promouvoir davantage l'activité de l'argile et par conséquent provoque une augmentation de conversion de l'alcool benzylique et de sélectivité des produits.

La performance catalytique du Ru/DD3(5%) a été testée aussi dans l'oxydation de l'alcool para-méthoxy dans les conditions précédemment optimisés pour l'alcool benzylique mais la conversion de cet alcool était beaucoup moins que l'alcool benzylique (76% au lieu de 100%).

Conclusion générale

De même le rendement en para-méthoxybenzaldéhyde était seulement de 71% comparativement à 97% pour le benzaldéhyde.

La stabilité du catalyseur dépend fortement du rapport substrat/Ru dans le matériau. La sélectivité en benzaldéhyde diminue de façon importante à partir du 2^{ème} cycle due à la diminution du rapport substrat/Ru. Il est également possible que le changement d'état d'oxydation du ruthénium sur la surface des nanoparticules pendant les cycles catalytiques est responsable de la baisse de la sélectivité en aldéhyde. Une étude par XPS du catalyseur Ru/DD3(5%) avant et après cycle catalytique montre l'absence de toute autre espèce du Ru dans le catalyseur. Aucun déplacement de pic après réaction n'a été signalé, ce qui indique que le ruthénium ne change pas d'état chimique.

Les essais catalytiques menés sur les nanoparticules d'Ir ont donné des résultats intéressants sur le kaolin DD3 relativement aux autres matériaux. Ce résultat amène au bon nombre de perspectives : la nature du précurseur d'Ir, le type d'alcool utilisé, la nature de l'oxydant, la température et le temps de la réaction.

Ces travaux ont montré que le catalyseur à base de kaolin local DD3 préparé par échange ionique avec les précurseurs de ruthénium ou d'iridium avait des performances catalytiques très prometteuses en réaction d'oxydation aérobie de l'alcool benzylique en phase liquide.

Publications et communications liées à cette thèse

Cette thèse a donné lieu des publications et des communications internationales listées ci-dessous :

Publications internationales et proceeding:

1. **B. Zadam**, D. Obaid, A. Mayouf, P. Beaunier, F. Launay, F. Z. El Berrichi, « *Aerobic oxidation of alcohols using ruthenium supported on DD3 kaolin* », Research on chemical intermediates, 45 (2019) 1281–1293.
2. **B. Zadam**, F. Z. El Berrichi, « *Chemical formation of ruthenium nanoparticles supported on microporous and mesoporous materials* », **Conference proceeding**, ProScience 2 (2015) 83-88. 1st International Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials - AMAM2015, Bari (Italie).

Communications internationales

1. **Zadam Besma**, Fatima Zohra El Berrichi, Chemical formation of Ruthenium nanoparticles supported on Kaolinite clay DD3 and mesoporous molecular sieve SBA-15. **Journées internationales cinétique, catalyse et calorimétrie, Alger, 2-4 Mai 2015.**
2. **Zadam Besma**, Fatima Zohra El Berrichi, Chemical formation of Ruthenium nanoparticles supported on microporous and mesoporous materials. **International conference on applied mineralogy and advanced materials, Castellanta Marina, Taranto-Italy -7-12 June 2015.**
3. **Zadam Besma**, Fatima Zohra El Berrichi, Chemical formation of Ruthenium nanoparticles supported on microporous and mesoporous materials, **Conference proceedings, 1st International conference on applied mineralogy and advanced materials, - AMAM2015, Pro Science 2 (2015) 83-88.**
4. Fatima Zohra El Berrichi, **Besma Zadam**, Daa Obaid, Asma Mayoufi, Patricia Beaunier, Franck Launay. **EUROCLAY 2019 International conference on clay science and technology du 1-5 juillet 2019 Paris (France)** «Oxidation of Benzyl alcohol over Nanoporous Ruthenium supported on DD3 kaolin».

Communications nationales

- 1. Zadam Besma, Fatima Zohra El Berrichi, préparation et caractérisation de nanoparticules d'argent préparées en solution aqueuse. 12^{eme} Journées algériennes de catalyse, Sétif 11-12 Décembre 2013.**
- 2. Zadam Besma, Fatima Zohra El Berrichi, préparation de nanomatériaux microporeux et mésoporeux et leurs applications dans la réaction d'oxydation des alcools. Journée nationale Etude des matériaux élaboration et modélisation , le 13 décembre 2018, Guelma-Algérie.**



Aerobic oxidation of alcohols using ruthenium supported on DD3 kaolin

B. Zadam^{1,2} · D. Obaid² · A. Mayoufi² · P. Beaunier² · F. Launay² · F. Z. El Berrichi³

Received: 24 June 2018 / Accepted: 20 November 2018
© Springer Nature B.V. 2018

Abstract

Supported ruthenium nanoparticles were prepared through the chemical reduction of aqueous Ru(III) species previously loaded (1 or 5 wt%) onto DD3 kaolin through an ion-exchanged pathway. Resulting nanoporous materials were characterized by XRF, XRD, TEM, EDX, and N₂ sorption measurements, and then used as catalysts in the liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol. Benzaldehyde was obtained as the main product with a 97% yield at 100% alcohol conversion at 100 °C in the presence of Ru-DD3 (5%) using 10 mL/min O₂ flow and 10 mol% of *tert*-butyl hydroperoxide with respect to the substrate. Oxidation tests were more efficient in the case of Ru-DD3 (5%) than with other Ru-based solids such as Ru-HZSM-5 (5%). It was also shown that, in the presence of Ru-DD3 (5%), the aerobic oxidation of benylalcohol in the presence of an amine (aniline) gives rise to the imine instead of the aldehyde through a one-pot oxidation and condensation process.

Keywords Aerobic oxidation · Benzyl alcohol · Ru nanoparticles · DD3 · ZSM-5 · SBA-15

Introduction

Mild oxidation of alcohols into the corresponding aldehydes and ketones is an important transformation in organic chemistry that has both academic and industrial relevance [1–3]. However, stoichiometric oxidants such as compounds based on chromium(VI), manganese(VII), osmium(VIII) and even lead(IV) [4, 5] are often used due to their efficiency and for selectivity reasons. In this area, environmentally

✉ F. Z. El Berrichi
zora172001@yahoo.fr

¹ Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 08 Mai 1945, BP 401, Guelma, Algeria

² Laboratoire de Réactivité de Surface, LRS, CNRS, Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

³ Laboratoire de Chimie Physique, Université 08 Mai 1945, BP 401, Guelma, Algeria

friendly processes minimizing additional costs of separation and waste removal are particularly needed [6]. More specifically, oxidation of alcohols with molecular oxygen performed in liquid phase in the presence of a solid catalyst achieving the highest possible yield and selectivity is targeted [7–16].

Heterogeneous catalysts made of ruthenium nanoparticles on supports like non-natural zeolites or other synthesized inorganic supports have been tested successfully [17–21]. However, low-cost and world widely available porous natural materials with large surface area such as clays should also be considered as alternative supports for the design of heterogeneous catalysts for greener organic transformations [22–25]. Clays provide good dispersions of active sites, especially of metal nanoparticles, leading to better reactivity. Among natural clays, kaolin which is a phyllosilicate composed of a silica tetrahedral layer $[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ linked through oxygen atoms to an octahedral hydroxide layer $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ may be a good candidate. Algeria possesses in the East an estimated amount of millions of tons of such clays that need to be promoted. Treatments of these natural materials with inorganic acids afford well-defined homogeneous materials with cation exchange capacity (CEC) of 3–15 meq/100 g. Whereas applications of these materials as adsorbents for the removal of organic, inorganic pollutants or of heavy metal ions from water are well-described [26–31] applications in catalysis are less known.

Considering the fact that the porous structure of the acid-treated kaolin makes it a support with interesting characteristics, we report, here, its use to prepare new and original Ru(0)-based heterogeneous catalysts for the aerobic oxidation of alcohols. These materials obtained by ion exchange of Djebel Debagh «DD3» Algerian kaolin [27] with ruthenium precursors and reduction of the metal by sodium borohydride were deeply characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), nitrogen sorption isotherms and TEM. Their performance was also compared with those of more conventional heterogeneous Ru(0)-based catalysts prepared starting from ZSM-5 or hexagonally structured mesoporous silicic supports of the SBA-15 type. It was expected that mineral supports such as clays, zeolites and SBA-15 should disadvantage aggregation of nanoparticles (NPs) often observed with other materials such as activated carbons due to stronger interactions between the NPs and the surface.

Experimental part

Materials

Kaolin sample “DD3”

The commercial raw clay material (DD3) was supplied by the ceramic company ETER (Guelma, Algeria). DD3 was sampled in an active kaolin mine, formed by hydrothermal alteration processes in the region of Guelma (Djebel Debagh, Algeria) [27]. This clay composed of halloysite and kaolinite (with a ratio halloysite/kaolinite = 1.23) has been used previously as an adsorbent in mortars [32] and for the removal of metals [33]. After acid activation, its cation-exchange capacity (CEC)

has been estimated to be 10.5 meq/100 g using UV–Vis measurements according to the cobalt hexaammine chloride saturation method. Specific surface S_{BET} is equal to 65 m²/g. In the present study, only the < 2 μm fraction of DD3 kaolin was used after separation using standard sedimentation siphoning process following Stokes' law.

Chemicals and reagents

Chemicals used in Ru-based materials preparation and catalytic tests were RuCl₃ hydrate (c.a. 36% Ru, 99.9%, ABCR), sodium borohydride NaBH₄ (99%, Aldrich), anhydrous benzylalcohol (99.8%, Sigma-Aldrich), *para*-methoxybenzyl alcohol (98%, Sigma-Aldrich), aniline (99%, Sigma-Aldrich), *tert*-butyl hydroperoxide TBHP 5.5 M solution in decane (>96%, Aldrich), 1,3,5-trimethylbenzene (mesitylene) C₉H₁₂ (98%, Sigma-Aldrich) and toluene C₇H₈ (99.3%, Sigma-Aldrich).

SBA-15 silica was synthesized according to the method reported by Zhao et al. [34]. Na-ZSM-5 with Si/Al ratio = 12 was obtained as described by Ghezini et al. [35]. In order to prepare the exchanged forms of ZSM-5 zeolite, H-ZSM-5, the synthesized material (NH₄-ZSM-5) was heated up to 550 °C for 5 h under atmospheric conditions.

Synthesis of ruthenium nanoparticles on DD3

Two ruthenium loadings were considered, 1 and 5 wt%. In both cases, the support (2 μm fraction of DD3 kaolin) (1.0 g) was dispersed in 25 mL of distilled water for 24 h. Then, for the 1 wt% sample, RuCl₃ hydrate [0.024 g (0.092 mmol)] was in contact with the solid for 2 h. Reduction occurred instantaneously after NaBH₄ introduction (0.010 g, 0.26 mmol) as shown by a color change. After 2 h, the suspension was filtered, then the catalyst washed and dried at 60 °C for 24 h. Similar procedure was implemented for the preparation of Ru-SBA-15 (5%), Ru-HZSM-5 (5%) and Ru-NaZSM-5 (1%).

Catalytic test

In standard conditions, the catalytic reaction was carried out under magnetic stirring in 10 mL of toluene at reflux temperature with 50 mg of catalyst using 1 mmol of alcohol, 1 mmol of mesitylene (internal standard for GC) and 20 μL of 5.5 M TBHP (0.11 mmol). A stream of pure O₂ (10 mL/min) was passed through the mixture during the reaction. In the case of recycling experiments, the catalyst was filtered at the end of the test, washed several times with acetone and dried at 60 °C in an oven.

Characterization

The elemental analysis of the different materials was performed by means of XRF using an energy dispersive XEPOS spectrometer (Spectro Ametek). Samples were analyzed in their powder form. Quantitative data were determined using the Micro Powder method. The XRD of the random-powdered powders was carried out on

a Bruker D8 Advance diffractometer using the $\text{CuK}\alpha$ radiation in the 5° – 70° 2θ range. Textural parameters of the different materials were determined from their corresponding N_2 sorption isotherms obtained at -196°C using an ASAP 2010 Micromeritics instrument. Prior to the analysis, the samples were outgassed at 200°C until a stable static vacuum of 2×10^{-3} Torr was reached. The specific surface area was obtained by using the BET equation. Total pore volume was estimated by measuring the volume of gas adsorbed at $P/P^0 = 0.998$. Total micropores volume ($< 20 \text{ \AA}$) and micropores size distribution were obtained using the Horvath–Kawazoe method. The t -plot method was used to calculate the micropore surface area ($< 2 \text{ nm}$) using the Harkins–Jura equation. TEM images were obtained with a JEOL-JEM 100CXY microscope operated at 200 kV using an accelerating voltage of 200 kV. The powdered samples had to be first dispersed in ethanol and the resulting suspensions deposited on a copper grid coated with a porous carbon film.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were collected on a Omicron Argus X-ray photoelectron spectrometer, using a monochromated $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) radiation source having a 300 W electron beam power. The sample was analyzed under ultra high vacuum conditions (1×10^{-8} Pa). After recording a broad range spectrum (pass energy 100 eV), high resolution spectra were recorded for the C $1s$, O $1s$, Ru $3p_{3/2}$, Si $2p$, and Al $2p$ core XPS levels (pass energy 20 eV). After data collection, the binding energies were calibrated with respect to the binding energy of the Si $2p$ peak at 103 eV corresponding to the energy of Si $2p$ in kaolinite. The peak areas were determined after subtraction of a Shirley background. The atomic ratio calculations were performed after normalization using Scofield factors.

Catalytic tests were monitored by gas chromatography using a Delsi Nermag DN200 instrument equipped with a flame ionization detector and a 30 m long, 0.32 mm i.d and 1.0 μm thick capillary OPTIMA-5 Amin column (MACHEREY–NAGEL).

Results and discussion

The DD3 clay used as a support mainly contained silicon and aluminum in a 1:1 molar ratio. The other elements present in large quantities were, in decreasing order, magnesium, iron, calcium, potassium, sulfur and manganese, these six elements representing about 5 wt% of the material after acid treatment (Table 1). The introduction of ruthenium into the clay in Ru-DD3 (1%) and Ru-DD3 (5%) was quantitative and did not significantly affect the contents of other elements. Of the other supports tested, only HZSM-5 zeolite led to a quantitative inclusion of ruthenium with almost 5% experimentally for 5% expected. Due to the absence of exchange sites, the SBA-15 silica captured a very little amount of ruthenium.

The X-ray diffractogram of natural DD3 (Fig. 1a) is compatible with basal reflections at 12 \AA and 8 \AA attributed to dominant halloysite and kaolinite, respectively [36]. Other reflections attributed to quartz and calcite as impurities were observed for natural DD3 clay, as were also minor amounts of illite. No significant difference could be detected in the X-ray diagrams of Ru-DD3 (1%) and Ru-DD3 (5%) samples. Their diffractograms are exactly superimposed with

Table 1 Composition (%) of natural “DD3” kaolin and Ru/DD3 samples

Material	Element (wt.%)									Si/Al ^a
	Si	Al	Mg	Fe	Ca	K	S	Mn	Ru	
DD3	24.6	20.7	2.3	1.15	0.1	0.5	0.3	0.9	–	1.1
Ru-DD3 (1%)	25.2	19.7	2.0	1.1	0.2	0.6	0.3	0.9	1	1.2
Ru-DD3 (5%)	24.2	19.5	0.5	1.1	0.2	0.6	0.4	0.8	5	1.2
Ru-NaZSM-5 (1%)	43.4	3.1	<0.1	0.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	13.5
Ru-HZSM-5 (5%)	42.6	2.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	4.9	18.7
Ru-SBA-15 (5%)	46.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	–

^aMolar ratio. Na not measured

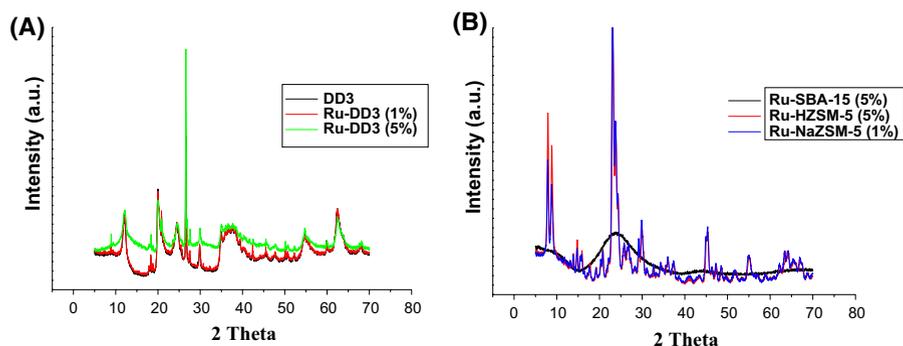


Fig. 1 X-ray diffractograms of (A) DD3, (B) SBA-15 and ZSM-5 derived samples

that of DD3. This means that the elaboration process of the nanoparticles did not change significantly the basal spacing of the clay indicating that the crystal structure of halloysite clay DD3 was retained. There are also no extra diffraction peaks corresponding to metallic ruthenium, which would indicate that the metallic nanoparticles formed on the DD3 support must be particularly of small size, highly dispersed or oxidized. Expected values of 2θ for Ru(0) would have been 38.5° , 44.2° , 58.5° , 69.7° , 78.7° and 86.3° [37]. The same was observed for Ru-NaZSM-5 (1%), Ru-HZSM-5 (5%) and Ru-SBA-15 (5%) (Fig. 1b).

TEM images showed that no separate aggregates were observed in Ru-DD3 (5%) (Fig. 2). Very small particles that are generally well distributed over the whole of the grains were observed in large quantities especially around the periphery of the curled sheets typical for this type of clay. Diameters were in the 1–3 nm range with an average value around 1.6 nm.

Ruthenium particles formed by the chemical reduction of the ruthenium(III) salt by NaBH_4 on the other supports (HZSM-5, NaZSM-5 and SBA-15, see Fig. 3) were also small. This seems to be more related to the reduction mode and

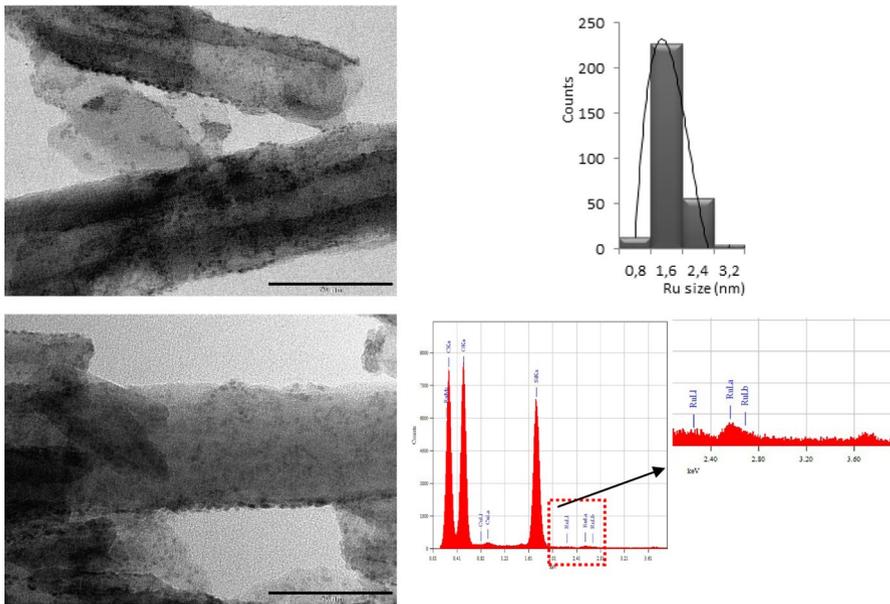


Fig. 2 TEM images of Ru-DD3 (5%), size distribution of Ru nanoparticles and EDX spectrum emphasizing Ru in the insert (scale bar: 50 nm)

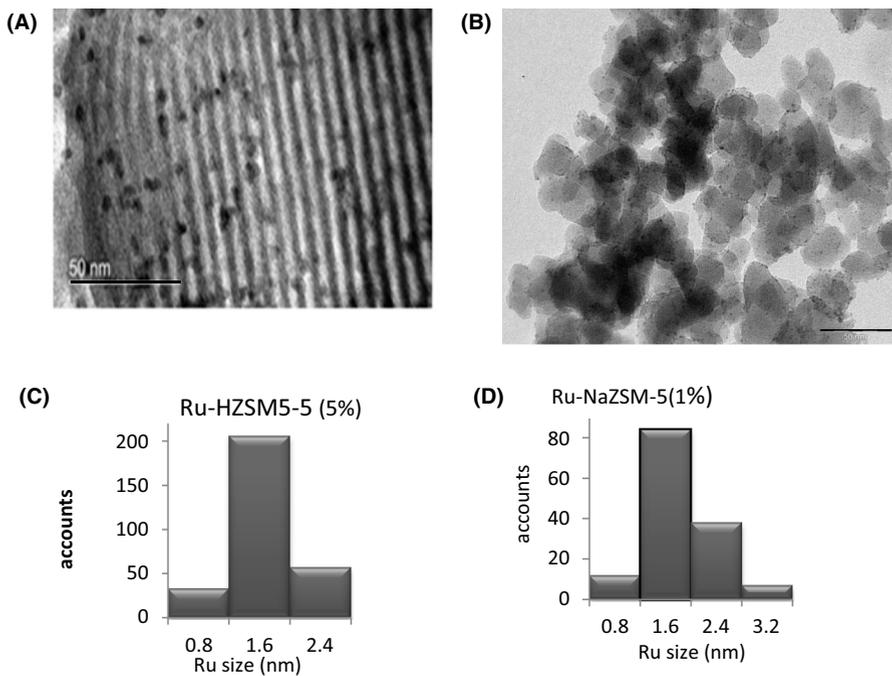


Fig. 3 TEM images of (A) Ru-SBA-15 (5%), (B) Ru-HZSM5-5 (5%) (scale bar: 50 nm) and size distribution histograms, (C) Ru-HZSM-5 (5%) and (D) Ru-NaZSM-5 (1%)

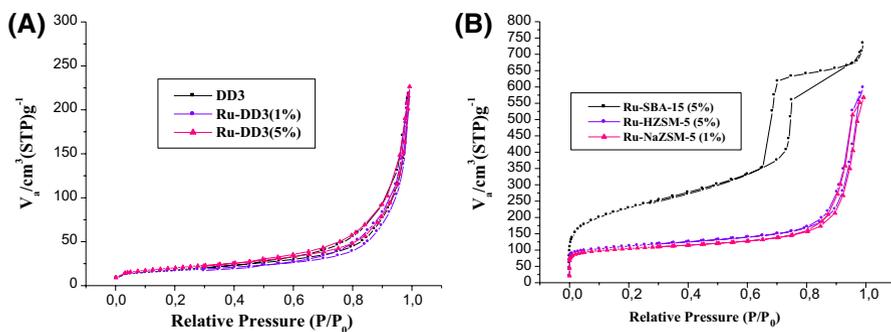


Fig. 4 N_2 adsorption–desorption isotherms of (A) DD3, (B) SBA-15 and ZSM-5 derived samples

Table 2 Textural properties of the different DD3 and Ru supported-materials tested

Materials	S_{BET} (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g) $P/P^0 = 0.998$	$S_{micropores}$ t -plot	$V_{micropores}$ t -plot	Micropore diameter HK (nm)
DD3	62	0.37	60	0.001	1.2
Ru-DD3 (1%)	59	0.34	61	0	1.2
Ru-DD3 (5%)	73	0.34	70	0	1.2
Ru-NaZSM-5 (1%)	131	0.89	165	0.1	–
Ru-HZSM-5 (5%)	138	0.84	164	0.1	–
Ru-SBA-15 (5%)	808	1.06	100	0.04	–

the nature of the metal rather than to a support effect. In the case of Ru-SBA-15 (5%), TEM images showed that much of the nanoparticles formed were located within the mesoporous network.

Isotherms of DD3 samples (Fig. 4a) include a H1 hysteresis loop that is typical of sub-micron materials with interparticle porosity. This one is, however, present in a lower extent than in the case of the zeolites considered, i.e., Ru-HZSM-5 (5%) and Ru-NaZSM-5 (1%) (Fig. 4b). The step in the low pressure range is also much less sharp than for the zeolites and even for the SBA-15 type sample emphasizing less microporosity for the clays. As expected, SBA-15 is characterized by the most important mesopore volume of the series (Table 2).

The materials thus described were tested in the context of the aerobic oxidation of alcohols and more particularly of benzyl alcohol in toluene at 100 °C. The conditions chosen hereafter were defined after optimization of some parameters such as the flow rate of O_2 and the amount of *tert*-butyl hydroperoxide added (Table 3). These preliminary tests were carried out starting with the catalyst with the highest loading in Ru, i.e., Ru-DD3 (5%) for a substrate/Ru ratio equal to 40 over a period of 3 h.

Under static air (no flow), the oxidation of benzyl alcohol occurred but the reaction was incomplete (Table 3, entry 1). Two approaches have been adopted to improve the performance of the Ru-DD3 catalyst. On the one hand, *tert*-butyl

Table 3 Influence of some parameters on the oxidation of benzylalcohol by O₂ in the presence of Ru-DD3 (5%)

Entry	O ₂ flow (mL/min)	TBHP 5.5 M (μL)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
1	0 (static air)	0	100	94.5	94.5
2	0 (static air)	20	94	93	87
3	10	0	100	96	96
4	10	10	100	96	96
5	10	20	100	97	97
6	20	20	100	96	96

Catalyst amount, 50 mg; benzylalcohol 1 mmol; solvent, toluene 10 mL; reaction temperature 100 °C

hydroperoxide (TBHP) was added in sub-stoichiometric quantity (10 mol% relative to the substrate) to serve as radical initiator on heating to 100 °C. In this case, the conversion rate of benzyl alcohol of *c.a.* 94% was the worst obtained and the yield of benzaldehyde lower than 90% (Table 3, entry 2). On the other hand, the reaction was carried out under a flow of O₂ at 10 mL/min without TBHP, which resulted in a substantial improvement of the yield of aldehyde (Table 3, entry 3). Other attempts were made using simultaneously TBHP and O₂. In these additional tests, the amount of TBHP was varied between 10 and 20 μL (between 5 and 10 mol% relative to the substrate), the O₂ flow rate between 10 and 20 mL/min. Above 20 μL of TBHP 5.5 M in decane (not shown here) and for a flow rate greater than 10 mL/min, it appeared that the yield of benzaldehyde no longer increased. The conversion was equal to 100% and the benzaldehyde selectivity was about 97%. In all cases, the formation of benzoic acid could not be observed directly or after attempts of esterification in the presence of a catalytic amount of sulfuric acid and methanol under reflux.

Then, the activity of the various catalysts based on supported Ru nanoparticles was examined in 3 h catalytic tests carried out at constant weight (Table 4). Reaction

Table 4 Oxidation of benzylalcohol into benzaldehyde over Ru based catalysts in toluene suspension using O₂

Entry	Catalyst	Ru loading (wt.%)	Subst./ Ru (mol/mol)	t (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)
1	DD3	0	–	3	46	23	11
2	Ru-SBA-15 (5%)	0.33	613	3	19.5	92	18
3	Ru-NaZSM-5 (1%)	0.5	396	3 (6)	92 (97)	75 (71)	69 (69)
4	Ru-DD3 (1%)	1	200	3	56	77	43
5	Ru-HZSM-5 (5%)	5	40	3	100	67	67
6	Ru-DD3 (5%)	5	40	3	100	97	97

Catalyst amount, 50 mg; benzylalcohol 1 mmol; solvent, toluene 10 mL; O₂ flow, 10 mL/min; *tert*-butyl hydroperoxide 0.1 mmol; reaction temperature 100 °C

conditions of Table 3, entry 5 were used. One of the catalysts Ru-NaZSM-5 (1%) was tested for a longer time, 6 h instead of 3, but this time extension did not lead to significant changes. After 6 h, the yield of benzaldehyde was approximately the same than after 3 h. Further conversion of benzyl alcohol between 3 and 6 h led apparently to unselective oxidation of the latter.

Regardless of the nature of the support, the values of the conversion of benzyl alcohol increased monotonically with the amount of ruthenium actually introduced into the reaction medium. This is linked a priori to the almost identical size of the NPs obtained on the different materials and to the good accessibility of the latter for all supports considered. However, we note a settlement of the conversion rate for substrate/Ru molar ratio values lower than 200 (i.e., for ruthenium loadings greater than 1 wt%). Benzaldehyde is always the major compound obtained. Of all the catalysts tested, only Ru-DD3 (5%) led to the quasi-quantitative production of aldehyde, its yield reaching 97% in 3 h (Table 4, entry 6). As expected, the aldehyde selectivity tends to decrease with the increase in conversion rates and, hence, the ruthenium content. In this trend, Ru-DD3 (5%) catalyst distinguished from others by the quasi-exclusive production of benzaldehyde. Between Ru-HZSM-5 (5%) (Table 4, entry 5) and Ru-DD3 (5%) (Table 4, entry 6), there is almost a 30% difference in benzaldehyde selectivity for Ru-DD3 (5%). As shown in Table 1, the natural clay support differs from the synthetic ones by the presence of traces of magnesium, iron, manganese, and in smaller proportions of potassium, calcium and sulfur. The superiority of Ru-DD3 (5%) could be related to a synergy between these elements and ruthenium. In any case, DD3 alone did not suitably catalyze the formation of benzaldehyde since the yield did not exceed 11% and the aldehyde selectivity was very low (Table 4, entry 1 vs. 6).

Para-Methoxybenzyl alcohol was also tested with Ru-DD3 (5%) in the conditions optimized for benzyl alcohol previously (cf Table 4, entry 6) but this alcohol was converted to a much less extent than benzyl alcohol (76% instead of 100%). The yield of *para*-methoxy benzaldehyde was 71% only compared to 97% for the benzaldehyde production. Such a result emphasizes the negative influence of the electron donating properties of the methoxy group on the oxidation performances of such a catalyst. Either oxidizing species are not electrophilic in our conditions or more probably stronger interactions of the aromatic ring of *para*-methoxybenzyl alcohol with the surface of the NPs compared to benzyl alcohol was detrimental.

Ru-DD3 (5%), the most effective catalyst of this study, was further investigated by XPS before and after the catalytic oxidation of benzyl alcohol (Fig. 5). Due to the overlapping of the Ru $3d_{3/2}$ peak with the C $1s$ line, the analysis of the Ru $3p_{3/2}$ has been preferred here. No apparent differences could be observed between the shape and the position (463.6 eV) of the signals before and after reaction. Such experimental value supports the presence of oxidized forms of Ru on the top surface of the nanoparticles which could be assigned to Ru(III) species [38–41]. The result before the catalysis test indicates also, that even though NaBH_4 was used as a reducing agent during the synthesis procedure, the surface of Ru particles was re-oxidized in air to at least Ru^{3+} upon storage of the sample under air.

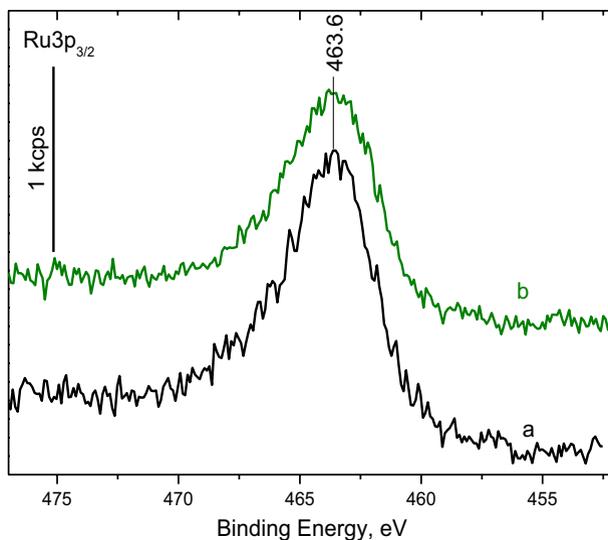


Fig. 5 Ru 3p_{1/2} spectra for Ru-DD3 (5%) before *a* and after *b* catalytic test

Ru-DD3 (5%) recovered was further tested on four other successive runs. Between each test, the reaction medium was filtered, and the solid washed, then dried overnight before the next test. The results are shown in Table 5.

The experimental conditions were maintained over all the successive runs. At no time the conversion into alcohol was affected. This was constantly equal to c.a. 100%. On the other hand, the selectivity to aldehyde decreased from 97 to 55% over the five runs. In fact, fluorescence X analysis of the catalyst after one test pointed to an important loss of ruthenium with a loading of 3 wt% instead of 5 wt%. Then, throughout the four other tests, the Ru content did not strongly evolve and neither did the activity of the recovered catalysts, as shown in Table 5. The small variation of benzaldehyde selectivity from test nos. 2 to 5 could be due to changes in the substrate/Ru ratio which inevitably decreased due to the catalyst losses caused by this protocol. It is also possible that the change in oxidation state of ruthenium on the surface of nanoparticles over the tests is responsible for the drop of the selectivity to aldehyde. In any case, a significant increase in the size of the nanoparticles cannot

Table 5 Recyclability of Ru-DD3 (5%) in the aerobic oxidation of benzyl alcohol

Run	Alcohol conversion (%)	Benzaldehyde selectivity (%)	Benzaldehyde yield (%)
2nd	99	63	62
5th	99.5	56	55

Catalyst amount, 50 mg, then recovered amount; benzyl alcohol 1 mmol; toluene solvent 10 mL; O₂ flow, 10 mL/min; reaction temperature 100 °C; reaction time 3 h

be incriminated as evidenced by the TEM images of the recovered material (Fig. 6). Indeed, most of the NPs appear to be still well dispersed and the mean value of their diameter is *c.a.* 2 nm.

Conclusion

Supported Ru NPs were obtained by the reduction of Ru(III) previously exchanged with the counter-ions of DD3. Comparison with ZSM-5 zeolite and SBA-15 silica has highlighted the very good incorporation capacities of the clay. On the other hand, the NPs size distribution was shown to be independent of the support. Resulting materials were tested as catalysts in benzyl alcohol oxidation. Under optimal conditions (100 °C, 10 mL/min O₂) with Ru-DD3 (5%), the yield of benzaldehyde was *c.a.* 97%. Unfortunately, Ru-DD3 (5%) suffered from a strong leaching after one test and then, a progressive deactivation. Ru-DD3 (5%) also catalyzed the selective oxidation of *p*-methoxy benzyl alcohol into *p*-methoxy benzaldehyde. An exploratory test was also carried out by adding a stoichiometric amount of aniline to the reaction medium involving Ru-DD3 (5%) and benzyl alcohol. The whole transformation was performed for 14 h under the aforementioned optimized conditions (very similar to those used by Zhang [42]), but the benzyl alcohol conversion was greatly reduced. On the other hand, benzaldehyde was no longer present because of its complete in situ transformation into

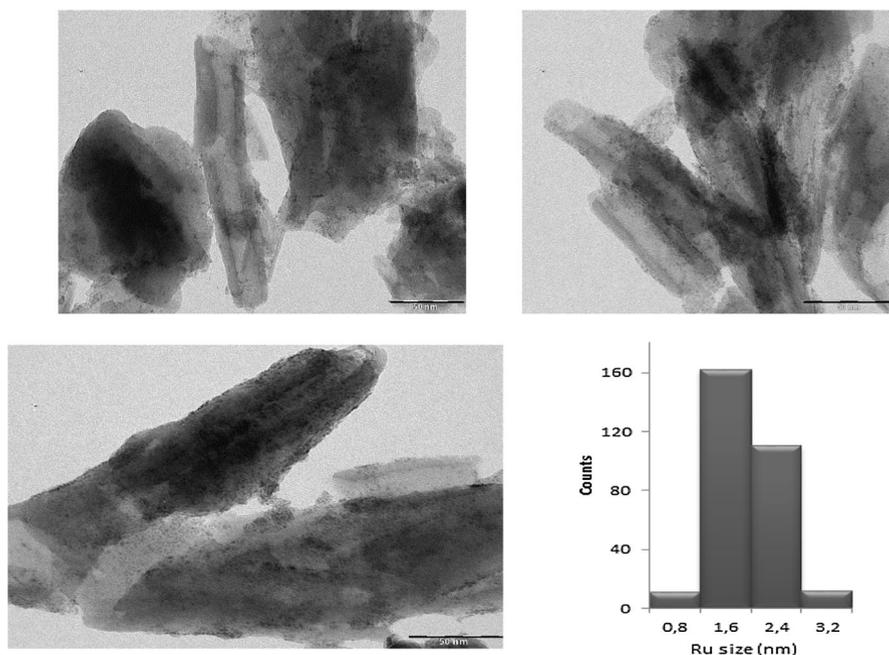


Fig. 6 TEM images of the Ru-DD3 (5%) catalyst after the fifth run (scale bar: 50 nm) and histogram of the Ru NPs size (*c.a.* 300 counts)

the corresponding imine identified by GC–MS, thus underlining the feasibility of the second reaction (imine formation) with the catalysts developed here.

Acknowledgements One of us, Besma Zadam thanks the Algerian government and her university for allowing her to spend a 2-month scientific stay in France at the Laboratoire de Réactivité de Surface. We are also grateful to Dr. Christophe Methivier for carrying out XPS experiments and the analysis of the data.

References

1. J.I. Kroschwitz, K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 4, 4th edn. (Wiley-Interscience Publication, New York, 1992)
2. T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **104**, 3037 (2004)
3. F. Adam, E.A. Sugiarmawan, *J. Porous Mater.* **16**, 321 (2009)
4. G. Cainelli, G. Cardillo, *Chromium Oxidants in Organic Chemistry* (Springer, Berlin, 1984)
5. D.G. Lee, U.A. Spitzer, *J. Org. Chem.* **35**, 3589 (1970)
6. B.M. Choudary, M.L. Kantam, P.L. Santhi, *Catal. Today* **57**, 17 (2000)
7. M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* **57**, 127 (2000)
8. I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, in *Modern Oxidation Methods of Alcohols Using Environmentally Benign Oxidants*, ed. by E. Bäckvall (Wiley-VCH, Weinheim, 2004), p. 147
9. B.Z. Zhan, A. Thompson, *Tetrahedron* **60**, 2917 (2004)
10. T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* **19**, 247 (1994)
11. R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, A. Dijkstra, *Catal. Today* **57**, 157 (2000)
12. A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, *J. Mol. Catal. A* **158**, 215 (2000)
13. J. Muzart, *Tetrahedron* **59**, 5789 (2003)
14. S. Rostamnia, S. Kholdi, *Adv. Powder Technol.* **29**, 1167 (2018)
15. E. Doustkhah, S. Rostamnia, B. Gholipour, B. Zeynizadeh, A. Baghban, R. Luque, *Mol. Catal.* **434**, 7 (2017)
16. S. Rostamnia, E. Doustkhah, Z. Karimi, S. Amini, R. Luque, *ChemCatChem* **1678**, 7 (2015)
17. E.J. García-Suárez, M. Tristany, A.B. García, V. Collière, K. Philippot, *Microporous Mesoporous Mater.* **153**, 155 (2012)
18. B.-Z. Zhan, M.A. White, T.-K. Sham, J.A. Pincock, R.J. Doucet, K.V. Ramana Rao, K.N. Robertson, T.S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2195 (2003)
19. V.V. Costa, M.J. Jacinto, L.M. Rossi, R. Landers, E.V. Gusevskaya, *J. Catal.* **282**, 209 (2011)
20. S.G. Peng, M.R. Weng, J.G. Han, Y.K. Guo, Y.G. Zhang, *Acta Pet. Sin.* **25**, 80 (2009)
21. M.J. Jacinto, O.H.C.F. Santos, R.F. Jardim, R. Landers, L.M. Rossi, *Appl. Catal. A Gen.* **360**, 177 (2009)
22. B.J. Borah, D. Dutta, P.P. Saikia, N.C. Baruah, D.K. Dutta, *Green Chem.* **13**, 3453 (2011)
23. G. Nagendrappa, *Appl. Clay Sci.* **53**, 106 (2011)
24. G. Nagendrappa, *Resonance* **7**, 64 (2002)
25. R.S. Varma, *Tetrahedron* **58**, 1235 (2002)
26. A. Amari, M. Chlendi, A. Gannouni, A. Bellagi, *Appl. Clay Sci.* **47**, 457 (2010)
27. A. Boulmouk, Y. Berredjem, K. Guerfi, A. Gheid, *Res. J. Appl. Sci.* **2**, 435 (2007)
28. S.P. Dubey, K. Gopal, J.L. Bersillon, *J. Environ. Biol.* **30**, 327 (2009)
29. V.K. Gupta, N. Suhas, *J. Environ. Manag.* **90**, 2313 (2009)
30. G. Rodney Harris, D. Wells John, B. Johnson Bruce, *Colloids Surf. A* **180**, 131 (2001)
31. P. Liu, L. Zhang, *Sep. Purif. Technol.* **58**, 32 (2007)
32. B. Rabehi, K. Boumchedda, Y. Ghernouti, *Int. J. Phys. Sci.* **7**, 5179 (2012)
33. S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, K.A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, *Appl. Clay Sci.* **44**, 230 (2009)
34. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024 (1998)
35. R. Ghezini, M. Sassi, A. Bengueddach, *Microporous Mesoporous Mater.* **113**, 370 (2008)
36. S. Zen, F. Zohra El Berrichi, *Desalin. Water Treat.* **57**, 6024 (2016)
37. N. Thi Bich Hien, H. Young Kim, M. Jeon, J. Hee Lee, M. Ridwan, R. Tamarany, C. Won Yoon, *Materials* **8**, 3442 (2015)
38. C. Leterme, C. Fernández, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, *Catal. Today* **286**, 85 (2017)
39. V. Veselovskaya, J.D. Parunin, P.V. Netskina, O.S.L. Kibis, I.A. Lysikov, G.A. Okunev, *Energy* **159**, 766 (2018)

40. R. Bavand, A. Yelon, E. Sacher, *Appl. Surf. Sci.* **355**, 279 (2015)
41. D.J. Morgan, *Surf. Interface Anal.* **47**, 1072 (2015)
42. Y. Zhang, F. Lu, H.-Y. Zhang, J. Zhao, *Catal. Lett.* **147**, 20 (2017)

Conference Proceedings

1st International Conference on Applied Mineralogy & Advanced Materials - AMAM2015

Chemical formation of ruthenium nanoparticles supported on microporous and mesoporous materials

B. Zadam^{1*}, F.Z. El Berrichi²

¹Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 08 Mai 1945, BP 401, 2400Guelma,Algeria.

²Laboratoire de Chimie Physique, Université 08 Mai 1945, BP 401, 24000, Guelm,Algeria.

*zadam.besma@yahoo.fr, et zora172001@yahoo.fr

Abstract

Ruthenium nanoparticles synthesised by chemical formation are supported on mesoporous and microporous materials. ZSM-5 zeolite was synthesized according to Ghezini et al. (2008). The synthesis was performed under hydrothermal treatment at a temperature 130 °C for 3 days, after filtration and washing calcination at 550 °C for 12 h. The SBA-15 support was prepared according to previously published method (Zhao et al.,1998). The preparation of nanoparticles was carried out by anionic exchange followed by reduction using NaBH₄. The effect of metal loading and support nature were investigated. Several physicochemical methods such as XRD, MET, EDX were used to determine the character of catalysts.

Keywords: Ruthenium nanoparticles; SBA-15, ZSM-5; Chemical reduction.

1. Introduction

Nanostructured materials are of much interest both from fundamental and practical point of view due to its quantum size effect, which is derived from dramatic reduction of number of free electrons. Nanoparticles have a large surface to volume ratio and consequently exhibit increased surface activity as compared to bulk materials with potential applications in microelectronics, catalysis, photocatalysis (e.g., Nirmala et al., 2007). Such applications are strongly dependent on the size, shape and impurities of metal

nanoparticles. Mesoporous molecular sieves, with their unique properties such as high surface area, narrow pore size distribution, and thermal and mechanical stability represent advanced supports for transition metal catalysts including metathesis ones (Bek et al., 2012) controlled nanometer-sized metal particles have received considerable attention in both industry and academia due to their superior physical and chemical properties compared with bulk materials (Boutrosa et al., 2011). One of the strategies to take advantage of these properties for catalysis applications is based on the deposition of nanostructured metal colloids onto supports with high specific surface area and narrow pore size distribution. Structured mesoporous materials are good candidates to obtain a high dispersion degree of the metal and improved accessibility of active sites in comparison to supports like zeolites (Boutrosa et al., 2011). At this time, mesoporous materials including SBA-15 have been already used as host structures for preformed metal nanoparticles (Boutrosa M. et al., 2011). Zeolites are materials of choices used like catalysts, molecular adsorbents and sieves (Soualah et al., 2004). Among zeolites, ZSM-5 type is really interesting because of its particular properties in many industrial processes, such as dewaxing of heavy oils (e.g., Soualah A. et al., 2004). The variety of properties at the basis of the industrial applications of zeolites depends on the diverse topology of their aluminosilicate networks (Bouchiba et al., 2011). ZSM-5 zeolite has attracted the attention of the researchers because of its optimum performances as solid catalyst in various industrial processes (Ghezini et al., 2008). Compared to the other supports of Ru catalysts (Gallegos-Suarez et al., 2013; Hamza et al., 2012; Liu et al., 2012; Feng et al., 2008), SBA-15 has a high surface area and an ordered mesoporous structure, which would favour the high dispersion of Ru.

This research investigates the effects of pore size on SBA-15 and ZSM-5 supported Ru catalyst. According to Lowell et al. (2006), porosity can be defined by the pore size range; (i) micropore is less than 2 nm, (ii) mesopore is between 2 and 50 nm and (iii) macropore is greater than 50 nm. We have reported in this study the synthesis of Ru nanoparticles (1 wt.%) supported into nanopores of ZSM-5 and SBA-15 followed by NaBH_4 reduction. The aim of the study is to examine the effect of SBA-15 and ZSM-5 as supports on the dispersion of ruthenium nanoparticles.

2. Experimental

2.1. Materials

Synthesis of SBA-15 (specific surface $S_{\text{BET}} = 1011 \text{ m}^2/\text{g}$; void volume $V = 1.22 \text{ cm}^3/\text{g}$; pore diameter $D = 10.52 \text{ nm}$) was accomplished according the method reported by Zhao et al. (1998). In details, 4.0 g of P123 were dissolved at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ in 140 mL of a HCl solution (1.7 mol L^{-1}). Then, 8.4 g of TEOS were added. The resulting gel was stirred at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h and hydrothermally treated in a fluorinated ethylene propylene (FEP) flask at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ during 24 h. Finally, the solid was filtered, washed with water, dried at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ overnight and calcined in air flow (flow = $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, heating rate = $24 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) at $550 \text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h.

Na-ZSM-5 was prepared with Si/Al ratios = 12 by adding simultaneously and under agitation appropriate amounts of an alkaline sodium aluminate solution and an acid solution to the solution of Ludox. The first solution is prepared by dissolving sodium aluminate with sodium hydroxide in distilled water and the second one by dissolving in distilled water sulfuric acid and tetrapropylammonium bromide. The obtained mixture has the following molar composition: $0.012 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $0.27 \text{ Na}_2\text{O}$ 0.1 TPABr $0.2 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 1 SiO_2 $54 \text{ H}_2\text{O}$ (Ghezini et al., 2008). The gel formed is stirred vigorously at room temperature for 2 h, and put in a

PTFE-lined stainless steel autoclave and treated at 150 °C for 24 h under autogenous pressure. After synthesis, the product is filtered, washed with deionized water and dried at 80 °C for 12 h. In order to prepare the exchanged forms of ZSM-5 zeolite, the synthesized material is heated up to 550 °C for 5 h under atmospheric conditions.

2.2. Synthesis of ruthenium nanoparticles in nanopores of the support

The support (SBA-15, 2 µm fraction of ZSM-5) (1.0 g) was dispersed in 25 mL of distilled water for 24 h. Then, 1% was contacted with the solid for 2 h. A pH adjustment to 9.5 (addition of a few drops of 30 wt.% aqueous NH₃) was necessary in the case of SBA-15. Reduction occurred instantaneously after NaBH₄ (10 mg) introduction as shown by a colour change. After 2 h, the solid was filtered washed and dried at 60 °C for 24 h.

2.3. Materials characterization

X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out using a Bruker D-8 Advance diffractometer equipped with a Vantec detector. The powder sample was packed onto a glass slide and irradiated at room temperature. Analysis was performed from 5° to 80° 2θ using CuKα radiation (1.5406 Å). JCPDS powder diffraction files were used to identify the phase present in the sample.

The specific surface area of the supports was determined in a Micromeritics sorptometer. The sample was outgassed at 250 °C under vacuum for 14 h in order to desorb moisture and adsorbed species on its surface. The measurements were carried out using N₂ as adsorbent at liquid N₂ temperature.

The TEM analysis was carried out on a JEOL 2100F working at 200 kV accelerated voltage, equipped with a probe corrector for spherical aberrations, and a point-to-point resolution of 0.2 nm. The sample was dispersed by ultrasounds in an ethanol solution for 5 min and a drop of the solution was deposited on a copper covered with a holey carbon membrane for observation.

The average crystallite size (d) of Ru was estimated using the equation (1)

$$d = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (1)$$

where n_i: number of the particles; d_i:crystallite size.

3. Results and discussion

In the case of Ru/SBA-15/Ru (Fig. 2), the diffraction angle of the most intense peak is 2θ° = 44 which is consistent with the Ru (101) diffraction pattern of ruthenium metal (JCPDS File No. 6-0663). Such prepared metal nanoparticles exhibit a good crystallinity.

TEM analyses allowed to verify that pore channels of SBA-15 samples are still structured after introduction of Ru nanoparticles. Small particles, corresponding to Ru metal uniformly dispersed over the Ru/SBA-15 material are apparent. The chemical reduction by NaBH₄ leads to a good dispersion of Ru (0) in SBA-15 material. As shown in Fig. 1, significant amounts of Ru (0) nanoparticles are formed on the internal surface of the SBA-15 solid. Ru metal was also detected by XRD (Fig. 2). Average particle sizes (d) of Ru were estimated using Eq. (1) at ~ 3nm.

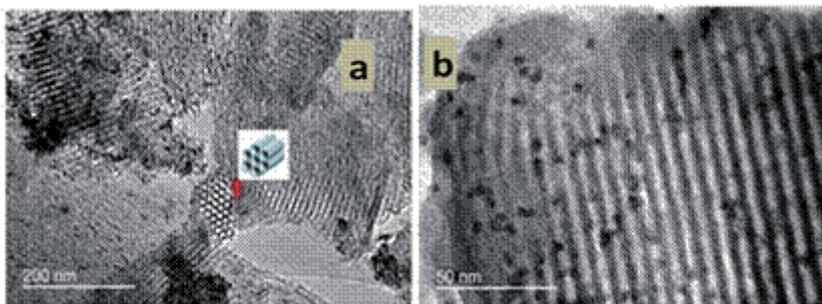


Fig. 1. TEM images of the Ru/SBA-15 (a) Low-magnification TEM image showing the hexagonal network arrangement of the SBA-15 and the uniform pore size. (b) High-magnification TEM image showing the Ru nanoparticles.

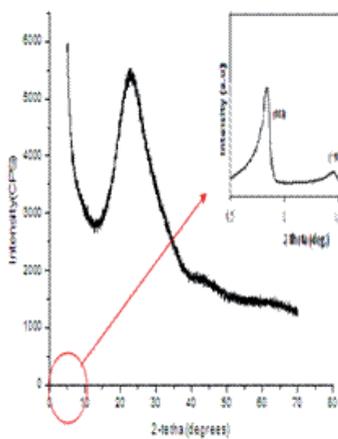


Fig. 2. XRD pattern of Ru/SBA-15.

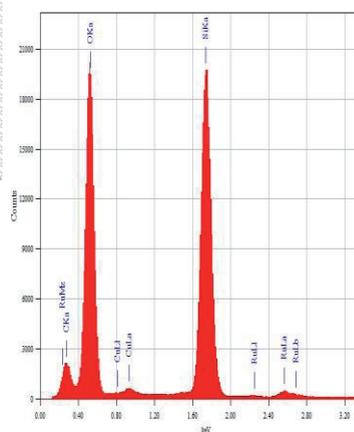


Fig. 3. EDX of Ru/SBA-15.

EDX as inset of Fig. 3 shows the presence of Ru in the Ru/SBA-15 material which indicates that the Ru nanoparticles were very evenly distributed in the whole SBA-15.

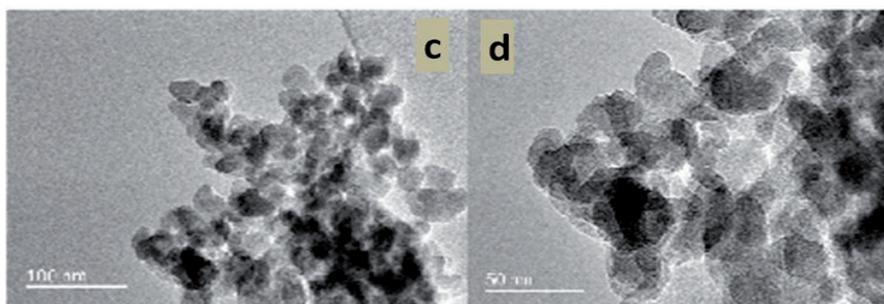


Fig. 4. TEM images of the Ru/ZSM-5 (c) Low magnification TEM image showing the hexagonal network arrangement of the ZSM-5 and uniform pore size. (d) High-magnification TEM image showing the Ru nanoparticles.

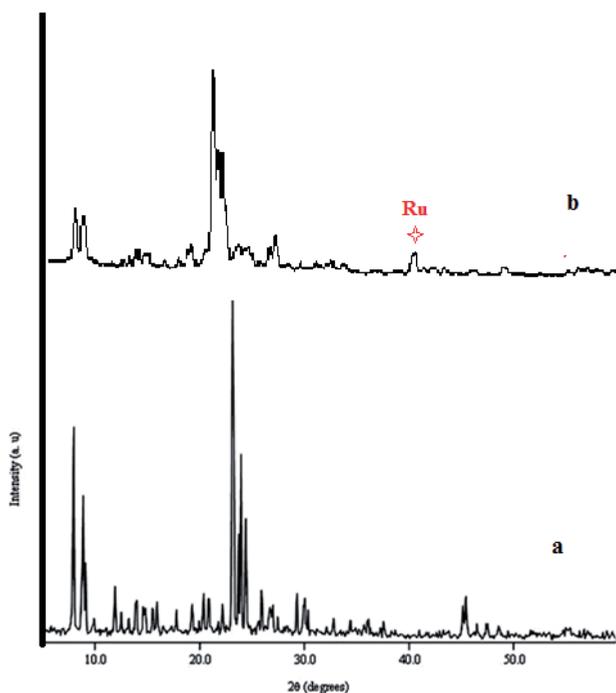


Fig. 5. XRD patterns of (a) ZSM-5, (b) Ru/ ZSM-5. It can be observed that the crystallinity loss increases with the incorporation of Ru particles.

Fig. 5 shows the XRD patterns of the zeolite used as support after entrapping Ru nanoparticles into its pores. It confirms the partial incorporation of Ru nanoparticles into the nanopores of the zeolite. Very low intensities of the peaks may be attributed to presence of very less amount of Ru metal per gram of the zeolites. The weak diffraction peak at $2\theta^\circ = 42.0$, due to metallic Ru^0 , indicates that the Ru was slightly dispersed on the zeolite. No shift in the position of basal reflections of support material in powder XRD patterns after anchoring Ru nanoparticles indicated that the crystal structure of zeolite was retained.

The TEM image of Ru/ZSM-5 catalyst is shown in Fig. 4. It can be seen that the ruthenium are not well dispersed on zeolite. TEM images confirmed the large of Ru nanoparticles of diameter in 5–7 nm range into the nanopores of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of zeolite.

4. Conclusion

In this study it has been documented that the Ru supports can be prepared by an ion exchange method using mesoporous silica and microporous supports. This method showed that the ruthenium nanoparticles can be synthesized into the nanopores of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of ZSM-5 without any treatment. However, metal nanoparticles prepared in the presence of NaBH_4 are smaller and more dispersed at least on the silicic and aluminosilicic materials of the SBA-15 type. TEM allow to observe particles contained Ru nanoparticles uniformly

distributed over the support SBA-15 than ZSM-5 and controlled by the average pore diameter.

References

- Bek D., Gawin R., Grell K., Balcar H. (2012). Ruthenium metathesis catalyst bearing chelating carboxylate ligand immobilized on mesoporous molecular sieve SBA-15. *Journal of Catalysis Communications* 21, 42-45.
- Bouchiba N., Guzman Castillo M.L.A., Bengueddach A., Fajula F., Di Renzo F. (2011). Zeolite metastability as a function of the composition of the surrounding solution: The case of faujasite and zeolite omega. *Microporous and Mesoporous Materials* 144, 195-199.
- Boutrosa M., Shirley G., Onfroy T., Launay F. (2011). Dispersion and hydrogenation activity of surfactant-stabilized Rh(0) nanoparticles prepared on different mesoporous supports. *Journal of Applied Catalysis A: General* 394, 158-165.
- Feng J., Fu H.Y., Wang J.B., Li R.X., Chen H., Li X.J. (2008). Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature. *Catalysis Communications* 9 1458-1464.
- Gallegos-Suarez E., Perez-Cademas M., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I., Arcoya A. (2013). Effect of the functional groups of carbon on the surface and catalytic properties of Ru/C catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Applied Surface Science* 287, 108 -116.
- Ghezini R., Sassi M., Bengueddach A. (2008). Adsorption of carbon dioxide at high pressure over H-ZSM-5 type zeolite. Micropore volume determinations by using the Dubinin-Raduskevich equation and the t -plot method. *Microporous and Mesoporous Materials* 113, 370-377.
- Hamzah N., Nordin N.M., Nadzri A.H.A., Nik Y.A., Kassim M.B., Yarmo M.A. (2012). Enhanced activity of Ru/TiO₂ catalyst using bisupport, bentonite-TiO₂ for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media. *Applied Catalysis A* 419-420, 133-141.
- Liu H.Z., Liang S.G., Jiang T., Han B.X., Zhou Y.X. (2012). Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Ru-Cu Bimetals Supported on Different Supports. *Clean Soil Air Water* 40, 318-324.
- Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. (2006). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer, Netherlands.
- Nirmala Grace A., Pandian K. (2007). One pot synthesis of polymer protected Pt, Pd, Ag and Ru nanoparticles and nanoprisms under reflux and microwave mode of heating in glycerol - A comparative study. *Journal of Materials Chemistry and Physics* 104, 191-198.
- Soualah A., Berkani M., Chater M. Synthèse et caractérisation des zéolithes de type ZSM-5 (2004). *Les Comptes Rendus Chimie* 7, 713-720.
- Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. (1998). Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures. *Journal of American Chemical Society* 120, 6024-6036.

Résumé

La première partie de cette thèse est une contribution à l'étude des matériaux microporeux et le mésoporeux SBA-15 présentant un potentiel principalement dans le domaine de la catalyse. Nous nous sommes intéressés en particulier dans cette étude au kaolin DD3 de provenance Djebel Debagh à Guelma (en abondance dans cette région). Ces nanomatériaux ont été utilisés comme supports pour les nanoparticules de Ru et Ir à différentes teneurs de métal.

L'analyse texturale et structurale des nanoparticules de ruthénium supportées sur les matériaux a été évalué par les techniques d'analyses FRX, DRX, BET, MET et XPS. Les résultats ont montré que la structure du matériau est restée préservée après l'introduction du ruthénium avec une dispersion relativement uniformes des nanoparticules de diamètre moyen de 1.6nm.

La deuxième partie concerne l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de ruthénium et d'iridium dans la réaction aérobie de l'alcool benzylique en phase liquide à 100°C. Les résultats des tests catalytiques ont révélé que les catalyseurs préparés possèdent des activités variables qui dépendent du matériau mis en jeu et que le catalyseur Ru ou Ir /DD3(5%) se distingue des autres catalyseurs avec la meilleure activité et sélectivité et meilleur rendement en benzaldéhyde même par rapport à Ru ou Ir/DD3(5%).

Mots-clés : Kaolin DD3, Nanomatériaux, Ruthénium, Iridium, Oxydation aérobie, Alcool benzylique.

Abstract

The first part of this thesis is a contribution to the study of microporous materials and the mesoporous SBA-15 showing potential mainly in the field of catalysis. We were particularly interested in this study in DD3 kaolin from Djebel Debagh in Guelma (in abundance in this region). These nanomaterials were used as supports for the Ru and Ir nanoparticles at different metal contents.

The textural and structural analysis of the ruthenium nanoparticles supported on the materials was evaluated by XRF, XRD, BET, TEM and XPS analysis techniques. The results showed that the structure of the material remained preserved after the introduction of ruthenium with a relatively uniform dispersion of nanoparticles with an average diameter of 1.6nm.

The second part concerns the evaluation of the catalytic performance of ruthenium and iridium catalysts in the aerobic reaction of benzyl alcohol in liquid phase at 100 ° C. The results of the catalytic tests revealed that the catalysts prepared have variable activities which depend on the material used and that the Ru or Ir/DD3 (5%) catalyst differs to compare to other catalysts with the best activity and selectivity and better yield in benzaldehyde same compared to Ru or Ir /DD3(5%).

Keywords: Kaolin DD3, Nanomaterials, Ruthenium, Iridium, Aerobic oxidation, Benzyl alcohol.