

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES
FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques



MEMOIRE

Présenté par :

Mr. KHALILI Benyoucef

En vue de l'obtention du titre de

MAGISTER EN CHIMIE APPLIQUEE

Option: Adsorbants et Catalyseurs

Thème

**Préparation de catalyseurs nanostructurés à base
d'oxydes de (Co, Mo, Ti et Si) par pulvérisation
supercritique du sol. Application dans la
transformation du cyclohexane**

Soutenu devant le jury :

Mr. GHERBI Abdellah	Professeur	UMBB	Président
Mr. BOUCENNA Ali	Professeur	UMBB	Rapporteur
Mr. BOUCHEFFA Youcef	Professeur	EMP	Examineur
Mr. MIMOUN Hadj	MC A	UMBB	Examineur
Mr. BENTAHAR Nouredine	MC B	UMBB	Examineur

Année -2011-

Résumé

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Les nanotechnologies, et notamment les nanostructures, trouvent leurs applications dans les différents domaines de la catalyse.

Les oxydes simples et mixtes de Silicium, Titane, Molybdène et Cobalt, comme supports ou directement comme catalyseurs, sont souvent utilisés pour leurs propriétés et leur stabilité thermique.

Le procédé sol-gel est parmi les méthodes de synthèse les plus utilisées. Il conduit à la formation de produits homogènes. Notre travail est orienté sur l'étude de la structure, de la composition, de la taille, de la morphologie et de la porosité des particules des catalyseurs obtenus. La composition de l'oxyde mixte permettra de contrôler les propriétés acido-basiques de surface du matériau, importantes pour évaluer la sélectivité des réactions catalytiques. Les catalyseurs préparés sont nanostructurés et présentent une bonne sélectivité dans la réaction d'isomérisation du cyclohexane.

Mots clés : Catalyse, Sol-gel, Oxydes, Nanostructurés, Isomérisation, Cyclohexane.

Abstract

Actually, nanotechnology represents scientific and technical domain with full takeoff. On world scale, nanotechnology causes more and more interests, and it is running in way to constitute the beginning of next industrial revolution. Thus, the use of nanotechnology, notably of nanostructures, in more specific setting of the catalyst.

Among these sought-after materials, there are the simple and mixed oxides Silicon, Titanium, Molybdenum and Cobalt, according to their varied properties and thermal stability; these mixed oxides can be used, either like supports or directly as catalysts.

Process of Sol-Gel is one of the more used methods. This may according to the good scattering and excellent homogeneity of products obtained. Our work is oriented to the study of this structure, the composition, size, morphology and porosity of the synthesized particles. The composition of the mixed oxide has also permitted us to control the acid - basic properties of surface for the material. These properties are very important for the selectivity of catalytic reactions. The prepared catalysts are nanostructured, and are represent excellent selectivity in the isomerisation reaction of the cyclohexane

Keywords: Catalysis, Sol-gel, Oxides, nanostructures, Isomerisation, Cyclohexane.

الملخص:

التكنولوجيا النانوية هي الآن في العلم والتكنولوجيا على قدم وساق على المستوى العالمي. و تكنولوجيا النانو اهتمام كثير مما يؤهلها لتكون في قلب الثورة الصناعية القادمة، و باستعمال تقنية النانو، و بشكل خاص البنية النانومترية، تحديدا في المحفز.

من بين هذه المواد المطلوبة، الأكاسيد البسيطة والمختلطة (سيلكون و تيتانيوم و موليبدينوم و كوبالت) مع خصائصها المختلفة إلى استقرارهم الحراري؛ هذه الأكاسيد المختلطة يمكن أن تستعمل، إما مثل المساندة أو مباشرة كمحفزات.

عملية سول- هلام إحدى الطرق الأكثر استعمالا، هذا طبقاً للتبعثر الجيد والتجانس الممتاز للمنتجات المحصل عليها. وقد ركز عملنا على دراسة بنية وتركيبية، ومعرفة حجم الجسيمات، وعلم التشكل ومساميتهم. تركيب الأكاسيد المختلطة سمح لنا أيضاً بالسيطرة على خاصية حمض-أساس وعلى السطح للمادة، هذه الخاصيات مهمة جداً لانتقائية تفاعل المحفز. المحفزات المحضرة ذات البنية النانومترية، أظهرت انتقائية ممتازة في التفاعل المتماكب للهكسان الحلقي.

كلمات رئيسية: المحفز، سول- هلام، الأكاسيد، البنية النانومترية، تماكب، الهكسان الحلقي.

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de magister a été réalisé au sein du Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques de la Faculté des hydrocarbures et de la chimie de l'Université de Boumerdès.

Mes remerciements vont tout particulièrement à ALLAH pour m'avoir accordé ce projet et m'avoir donné la force pour le mener à terme.

Je remercie profondément mon promoteur le Professeur BOUCENNA Ali pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, sa disponibilité, pour les nombreux conseils et pour la liberté qui m'a accordé pour réaliser ce projet, pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à Monsieur le président de jury le Professeur GHERBI Abdellah de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Egalement, mes remerciements les plus vifs aux membres de jury le Professeur BOUCHEFFA Youcef, Maître de Conférence (A) MIMOUN Hadj et Maître de Conférence (B) BENTAHAR Nourredine pour avoir accepté de juger notre travail.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des enseignants du Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques en particulier le Professeur HAMADA Boudjema, Mr CHEBCHEB Mohamed et le Professeur KADDOUR Omar Chef de département pour l'aide précieuse qu'il m'a fournie au cours de ce travail. Je remercie particulièrement Madame SAIB Djamila et Madame BELAKROUF Amina pour leurs conseils et les corrections qu'ils ont apportées à ce manuscrit.

Je remercie Monsieur BENMOUNAH Abdelbaki, Maître de conférences, responsable du laboratoire de Rhéologie, du Laboratoire des Matériaux Minéraux et Composites (LMMC), Université de Boumerdès, sans oublier les Spécialités du laboratoire de chimie de l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP) et ceux du laboratoire physico-chimique de l'université de Médéa pour leur disponibilité.

Je remercie l'équipe du laboratoire physico-chimique de l'Université Pierre et Marie Curie d'avoir accepté la réalisation des analyses par microscopie électronique en transmission (MET).

Enfin je remercie toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A mon père

A ma mère

A mes sœurs et mes frères

A tous mes amis

Remerciements.	
Liste des symboles.	
Liste des figures.	
Liste des tableaux.	

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie 1 : Etude bibliographique

Chapitre I : Les nanotechnologies

I.1. Nanotechnologies.....	4
I.2. Marché mondial des nanotechnologies.....	5
I.3. Matériaux nanostructurés et nanocomposites.....	6
I.4. Approches « Top Down » et « Bottom Up ».....	6
I.5. Caractérisation des nanoparticules.....	8
I.5.1. Taille.....	8
I.5.2. Structure.....	8
I.5.3. Surface des nanoparticules.....	8

Chapitre II : La catalyse hétérogène

II.1. Définition et importance Catalyse hétérogène :	9
II.2. Catalyseurs solides	9
II.3. Catalyse hétérogène.....	10
II.4. Principales réactions catalytiques industrielles.....	13
II.5. Isomérisation.....	13
II.6. Catalyseurs à base de Molybdène et de Cobalt.....	16

Chapitre III : Préparation de catalyseurs nanostructurés par le procédé sol-gel

III.1. Procédé sol-gel.....	18
III.2. Préparation des sols et des gels.....	18
III.2.1. Sol.....	18
III.2.2. Gel.....	21
III.3. Séchage.....	29
III.4. Calcination.....	29
III.5. Activation.....	30
III.6. Mise en forme des catalyseurs	31

Chapitre IV : Synthèse et propriétés d'oxydes simples

IV.1. L'oxyde de silicium (SiO ₂)	32
IV.1.1. Préparation de l'oxyde de silicium.....	32

IV.1.2. Silicates de sodium.....	32
IV.1.3. Avantages environnementaux des silicates.....	32
IV.2. L'oxyde de titane (TiO ₂)	33
IV.2.1. Propriétés structurales et thermodynamiques.....	33
IV.2.2. Propriétés et applications.....	35
IV.2.3. Préparation de l'oxyde de titane.....	36
IV.2.4. TiO ₂ DEGUSSA P-25.....	36
IV.2.5. Stabilité des phases TiO ₂ anatase et rutile.....	36
IV.3. Synthèse et propriétés de Nano-TiO ₂ (Anatase)	37
IV.4. Systèmes et composites TiO ₂ -SiO ₂	40

Chapitre V : Propriétés physico-chimiques de catalyseurs et méthode de mesure

V.1. Nature et structure des composés chimiques du catalyseur.....	41
V.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	41
V.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	42
V.1.3. Analyse thermique thermogravimétrique (ATG).....	43
V.1.4. Granulométrie laser.....	43
V.2. La texture du catalyseur.....	43
V.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
V.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	44
V.2.3. Méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller).....	45
V.3. Les propriétés électroniques.....	46
V.3.1. Spectroscopie de photons.....	46
V.3.2. Zétamétrie.....	47

Partie 2 : Partie expérimentale

Chapitre I : Préparation de catalyseurs nanostructurés

I.1. Préparation des catalyseurs nanostructurés.....	50
I.2. Description des étapes de préparation.....	51
I.2.1. Préparation des sols.....	52
I.2.2. Evaporation spontanée.....	53
I.2.3. Activation.....	54
I.2.4. Lavage.....	54
I.2.5. Séchage.....	55
I.2.6. Calcination.....	55
I.3. Composition des catalyseurs.....	55

Chapitre II :Caractérisation de catalyseurs nanostructurés

II. 1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	57
II.2.Détermination de la surface spécifique.....	60
II.3.Analyse thermogravimétrique (ATG).....	63
II. 4. Mesure de l'acidité des catalyseurs.....	64
II.5.Stabilité de solution en suspension par Zétamétrie.....	66
II.6.Microscopie électronique en transmission (MET).....	71

Chapitre III : Tests catalytiques

III.1. Cyclohexane.....	74
III.2.Caractéristiques de cyclohexane.....	74
III.3.Isomérisation du cyclohexane.....	75
III.4.Analyse des produits.....	76
III.4.1.Analyse par CPG.....	76
III.4.2.Analyse par réfractométrie.....	76
Conclusion générale.....	79

Références bibliographiques

Annexe

Liste des symboles

ATG.....	Analyse Thermogravimétrique
BET.....	Brunauer, Emmett et Teller
MEB.....	Microscope Electronique à Balayage
pH.....	Potentiel d'Hydrogène
S_{BET}	Surface spécifique BET
Ads.....	Adsorbé
FTIR	Fourier Transformed InfraRed (Infra Rouge à Transformée de Fourier)
ϵ	Constante diélectrique des particules
ϵ_0	Permittivité du vide
ξ	Potentiel zêta
V_R	Energie potentielle de répulsion
V_T	Energie potentielle totale d'interaction
V_A	Energie potentielle d'attraction
ψ_d	Potentiel entre la couche fixe et la couche diffuse
nm.....	Nanomètre
DLVO.....	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek

Liste de figures

Partie bibliographique

- Figure I.1:** Dénominations et Représentations des différentes nanotechnologies.
- Figure I.2:** Impact économique des nanotechnologies en 2010.
- Figure I.3 :** Les deux approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés.
- Figure II.1:** Illustration des gradients internes et externes dans le cas d'une réaction de catalyse hétérogène.
- Figure II.2:** mécanisme d'isomérisation par déplacement de liaison.
- Figure II.3:** Isomérisation par mécanisme cyclique.
- Figure II.4:** Formation d'un ion carbénium à partir du n-butane via un ion carbonium.
- Figure II.5:** Formation du 2-méthylbutane à partir du n-pentane via un intermédiaire cyclopropane protoné.
- Figure II.6:** Mécanisme bifonctionnel traditionnel.
- Figure III.1:** Diagramme de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules en fonction de la distance.
- Figure III.2:** Représentation schématique du principe du procédé sol-gel et les possibilités de mise en forme de ses produits.
- Figure III.3:** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ (milieu neutre, sans catalyseur)
- Figure III.4:** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques
- Figure III.5:** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques
- Figure III.6:** Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques.
- Figure III.7:** Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques.
- Figure III.8:** Caractérisations macroscopiques de la transition Sol-Gel.
- Figure III.9 :** Différentes morphologie des gels.
- Figure IV.1:** Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase.
- Figure IV. 2 :** Structure de l'anatase.
- Figure IV.3 :** Structure de l'octaèdre constitutif du rutile.
- Figure IV.4 :** Structure du rutile.
- Figure IV.5 :** Evolution de l'enthalpie de l'anatase, du rutile et de la brookite en fonction de la taille des nanocristaux.
- Figure IV.6:** TEM (a) TiO_2 (G), (b) TiO_2 (H), (c) TiO_2 (O), et (d) Degussa P25 TiO_2 .
- Figure V.1:** Diffraction par des plans de la famille hkl .

Figure V.2: Principe du microscope électronique à balayage.

Figure V.3: principe fonctionnement d'un MET

Figure V.4: Représentation schématique du montage optique.

Figure V.5: Représentation schématique de la variation du potentiel électrique et de la concentration de la distance par rapport à la surface de la nanoparticule

Partie Expérimentale

Figure I.1: Etapes de préparation de catalyseurs nanostructurés en poudre

Figure I.2: Représentation du modèle d'évaporation spontanée de sol.

Figure I.3: Composition pondérale des catalyseurs $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure I.4: Composition pondérale des catalyseurs $\text{CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure I.5: Composition pondérale des catalyseurs $\text{MoO}_3\text{-CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.1: FTIR du catalyseur $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.2: FTIR du catalyseur $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.3: FTIR du catalyseur $\text{CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.4: FTIR du catalyseur $\text{MoO}_3\text{-CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.5: Isotherme d'adsorption de l'azote sur $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.6: Isotherme d'adsorption de l'azote sur $5\%\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.7: Isotherme d'adsorption de l'azote sur $5\%\text{CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.8: Isotherme d'adsorption de l'azote sur $5\%(\text{MoO}_3\text{-CoO})\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.9: ATG du catalyseur $(5\%\text{MoO}_3)\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.10: Deshydroxylation thermique d'une silice

Figure II.11: Acidité des catalyseurs $X\%\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.12: Acidité des catalyseurs $X\%\text{CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.13: Acidité des catalyseurs $X\%(\text{MoO}_3\text{-CoO})\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.14: Zétamètre du type Zétasizer de Malvern

Figure II.15: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Figure II.16: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$
pour 5% du MoO_3

Figure II.17: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$
pour 5% du CoO

Figure II.18: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{CoO-MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$
pour 5% du MoO_3 et 5% du CoO

Figure II.19: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour 10% du MoO_3

Figure II.20: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour 10% du CoO

Figure II.21: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{CoO-MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour 10% du MoO_3 et 10% du CoO

Figure II.22: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour 20% du MoO_3

Figure II.23: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour 20% du CoO

Figure II.24: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol $\text{CoO-MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour 20% du MoO_3 et 20% du CoO

Figure II.25: MET des nanostructurés de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, agrandissement 50000.

Figure II.26: MET des nanostructurés de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$, agrandissement 60000

Figure II.27: MET des nanostructurés de $\text{CoO-SiO}_2\text{-TiO}_2$, agrandissement 50000.

Figure II.28: MET des nanostructurés de $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CoO}$, agrandissement 80000.

Figure III.1: Schéma du montage de la réaction d'isomérisation cyclohexane.

Figure III.2: Réfractomètre utilisé pour mesurer l'indice de réfraction

Liste des tableaux

Partie bibliographique

Tableau IV.1 : Propriétés particulières TiO_2 anatase.

Tableau V.1 : Propriété physico-chimique des catalyseurs et méthodes de mesure.

Partie Expérimentale

Tableau I.1: Volumes (ml) des solutions utilisées pour la préparation des Catalyseurs monométalliques

Tableau I.2: Volumes (ml) des solutions utilisées pour la préparation de Catalyseurs bimétalliques.

Tableau II.1: Bandes d'absorption IR des catalyseurs préparés.

Tableau II.2: Surfaces spécifiques et volume poreux déterminés par BET

Tableau III.1: Caractéristiques du cyclohexane.

Tableau III.2: Résultats d'analyses de produit obtenu par « $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ »

Tableau III.3: Résultats d'analyses du produit obtenu par « $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour 5% de molybdène »

Partie théorique

Introduction générale

Introduction générale

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle.

La recherche de nouveaux matériaux, susceptibles de développer des propriétés physico-chimiques intéressantes et utiles dans le domaine industriel et en catalyse, a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des chimistes du solide. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes simples et mixtes. La catalyse par ces matériaux est un domaine important pour le développement du catalyseur hétérogène.

Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (Ex. : $\text{Co(Ni)Mo/TiO}_2\text{-SiO}_2$)[1] soit directement comme catalyseurs (Ex. : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$).

La méthode de préparation des catalyseurs nanostructurés est un choix primordial pour l'obtention des structures finales des matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (coprécipitation), la méthode d'imprégnation. Le procédé sol-gel est parmi les méthodes les plus utilisées[2], en effet, il permet d'obtenir de bonne dispersion et de l'excellente homogénéité des produits.

A partir d'un motif élémentaire moléculaire (généralement un alcoxyde métallique), et en fonction des conditions expérimentales, la méthode sol-gel permet de préparer divers types de matériaux tels que des particules nanométriques.

La préparation des catalyseurs nanostructurés de types oxydes mixtes peut être contrôlée en agissant sur différents paramètres : nature des réactifs utilisés, ajout de réactifs structurants, contrôle des paramètres intensifs (pH, température, fractions molaires, ...) et extensifs (en particulier, importance du rapport surface / volume). L'étude de la structure, la composition, la connaissance de la taille des particules, leur morphologie, leur porosité, ont une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides.

La composition de l'oxyde mixte permettra également de contrôler les propriétés acido-basiques de surface du matériau obtenu, propriétés très importantes pour la sélectivité des réactions catalytiques.

Les catalyseurs nanostructurés préparés sont de type $X\%M-SiO_2-TiO_2$ avec $M=Mo, Co$ et mixte (MoO_3, CoO) et $X=0, 5, 10$ et 20 . Le choix de ces métaux a été arrêté suite à une recherche bibliographique [3,4].

Notre travail comporte deux grandes parties : partie bibliographique et partie expérimentale.

➤ **La partie I bibliographique** comporte cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la nanotechnologie, et aux différents procédés de synthèse et de fabrication de nano-objets.
- Le deuxième chapitre est réservé aux catalyseurs hétérogènes. Les principales réactions catalytiques industrielles mettent en œuvre les catalyseurs à base d'oxydes de cobalt et de molybdène.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons la préparation des catalyseurs nanostructurés et les différentes étapes qui interviennent dans la préparation de catalyseurs nanostructurés.
- Le chapitre quatre, est consacré à la synthèse et aux propriétés des oxydes simples des catalyseurs nanostructurés préparés.
- Le chapitre cinq est consacré à la description des différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des catalyseurs nanostructurés.

➤ **La partie II expérimentale** : Agencée sur trois chapitres.

- Le premier chapitre donne une description complète des procédures expérimentales pour la préparation des catalyseurs nanostructurés.

- Le deuxième chapitre décrit les principales méthodes de caractérisation physico-chimiques.
- Le dernier chapitre est consacré aux résultats du test d'isomérisation catalytique du cyclohexane.

Chapitre I

Les nanotechnologies

I.1. Les nanotechnologies

Le terme "nanotechnologies" recouvre les activités de fabrication et d'utilisation des structures d'une dimension inférieure à 100 nanomètres. La mise en œuvre de ces structures nécessite l'utilisation de matériaux spécifiques et variés. Selon les applications visées, on peut les classer suivant leur dimensionnalité [5] :

NANO-0 D : Agrégats, amas, nanoparticules, cristallites quantiques, nano cristaux, nano phases, poudres ultrafines et milieux hautement dispersés,

NANO-1 D : Nanotubes et nano fibres,

NANO-2 D : Couches minces, revêtements et membranes submicroniques nanostructurées et nano-argiles exfoliées (nanoclays),

NANO-3 D : Poly cristaux à grains submicroniques, matériaux nanostructurés, revêtements et membranes épaisses nanostructurées, solides nano organisés, nano céramiques et nano composites.

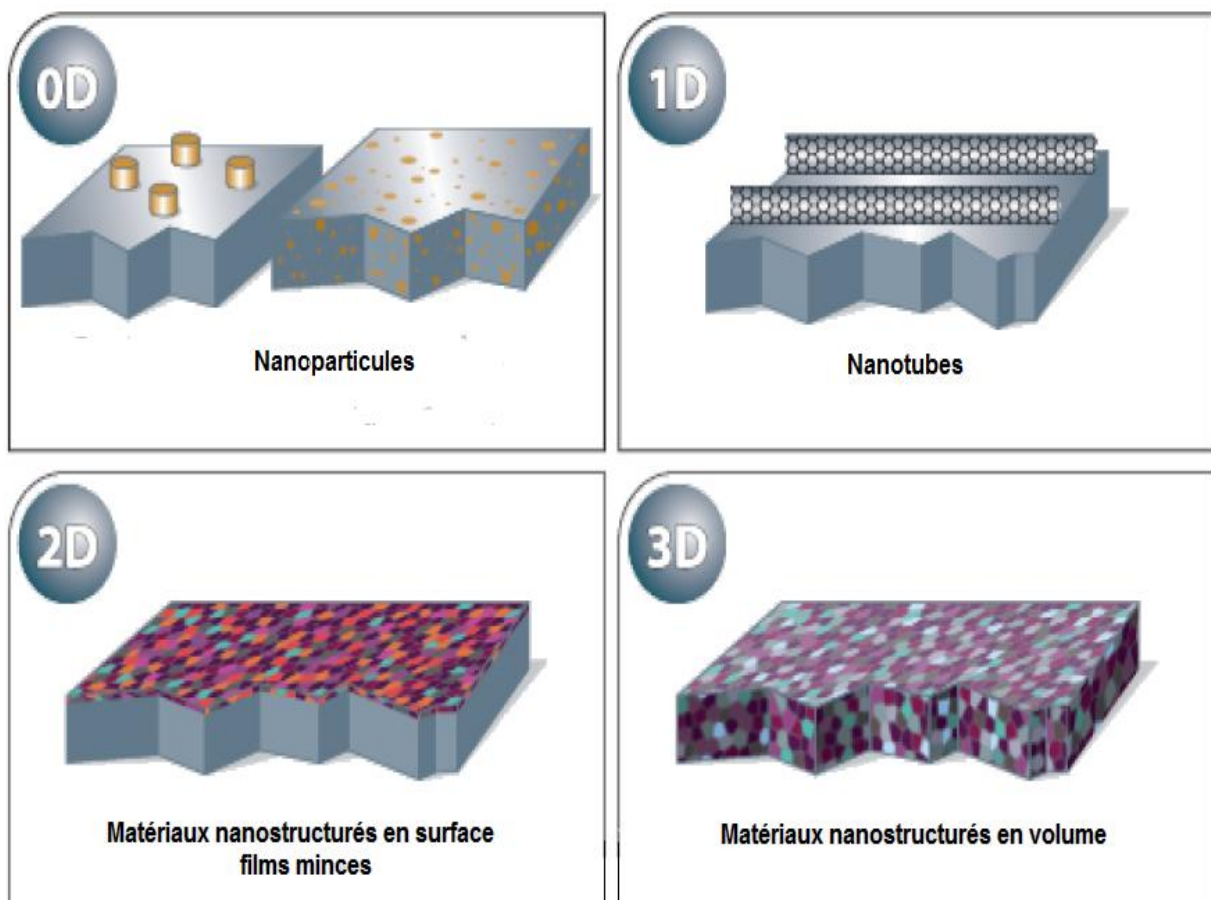


Figure I.1 : Dénomination et représentation des différentes nanotechnologies [5].

I.2. Marché mondial des nanotechnologies

La Commission Européenne a estimé que le marché mondial des nanotechnologies en 2001 était légèrement supérieur à 40 milliards d'euros. En 2008, le marché global des produits issus des nanotechnologies a atteint plus de 700 milliards d'euros. Entre 2010 et 2015, les enjeux économiques liés à l'avènement des nanotechnologies au niveau mondial devraient atteindre

1000 milliards d'euros par an et concerner directement l'emploi de près de 2 millions de personnes. Ainsi l'impact économique mondial des biens et services lié aux nanotechnologies devrait être équivalent à 1000 milliards d'euros en 2010. Leur mise en œuvre devrait générer la plus grande part de ce marché et leur utilisation est estimée représenter 34%. L'impact économique global des nanotechnologies est estimé 340 milliards d'euros par an, en effet la part des nanotechnologies devrait augmenter de façon importante si la part des nanomatériaux utilisés dans le domaine de la chimie et du transport est comptabilisée. La figure I.2 représente la répartition en % de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010 [6].

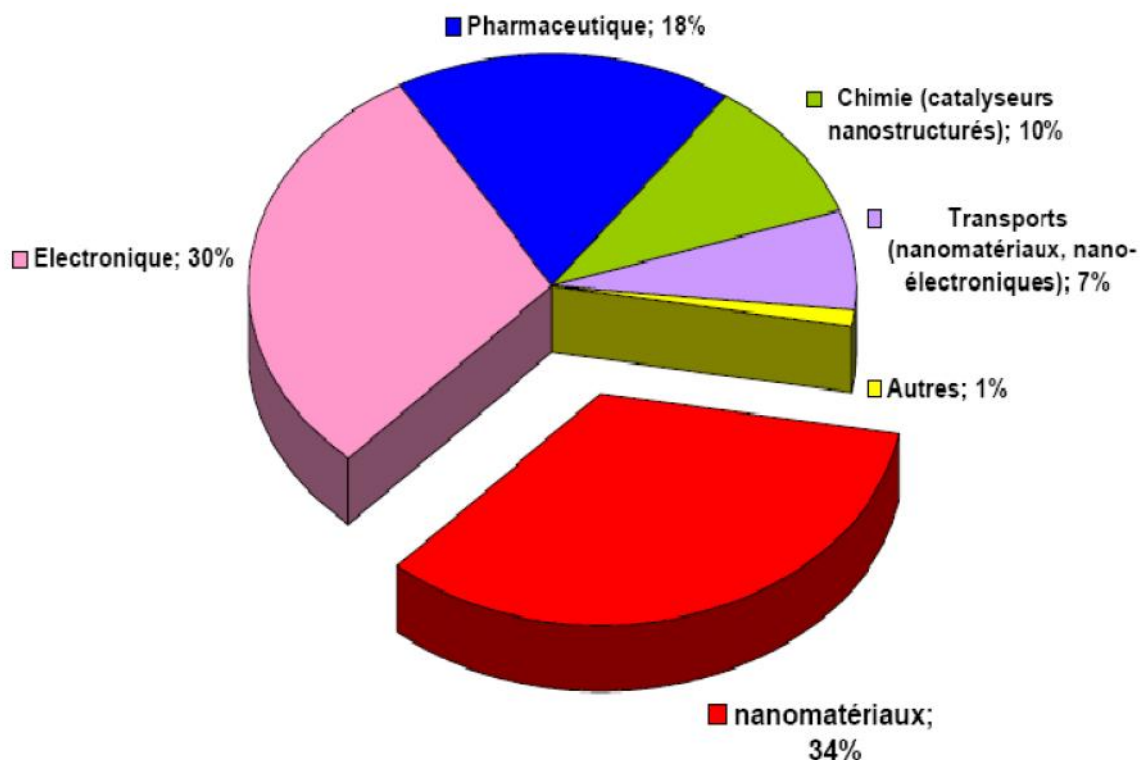


Figure I.2 : Impact économique des nanotechnologies en 2010 [6].

I.3. Matériaux nanostructurés et nanocomposites

Une définition désormais, largement répandue, retient qu'un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets, qui présentent des propriétés spécifiques. Les nano-objets sont des particules, fibres ou tubes, qui peuvent être utilisés en tant que tels. Deux classes de matériaux incorporant ces nano-objets seront particulièrement considérées:

- ❖ **Les matériaux nanostructurés :** peuvent être nanostructurés en surface, dans ce cas les nano-objets constituent des éléments de revêtements de surface, ou en volume, ils sont alors les éléments de matériaux massifs dont la structure intrinsèque nanométrique (porosité, réseau nanocristallin...) leur confère des propriétés physiques spécifiques. Parmi ces matériaux, on trouve les nanopoudres.
- ❖ **Les nanocomposites :** Les nano-objets dans ce cas, sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés physiques du matériau. La matrice peut être constituée de polymères thermoplastiques, de papier, d'acier, ou de verre, etc.

Les nanoobjets et les nanomatériaux manufacturés et destinés à l'usage industriel peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (*bottom-up*) qui relève plutôt de la physique, de la méthode dite « descendante » (*top-down*) qui est relative au domaine de la chimie[7].

I.4.Approches « Top Down » et « Bottom Up »

L'approche « **ascendante** » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanoobjets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

L'approche « **descendante** » est issue de la microélectronique, consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les dispositifs ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnées ou fractionnées jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques[8].

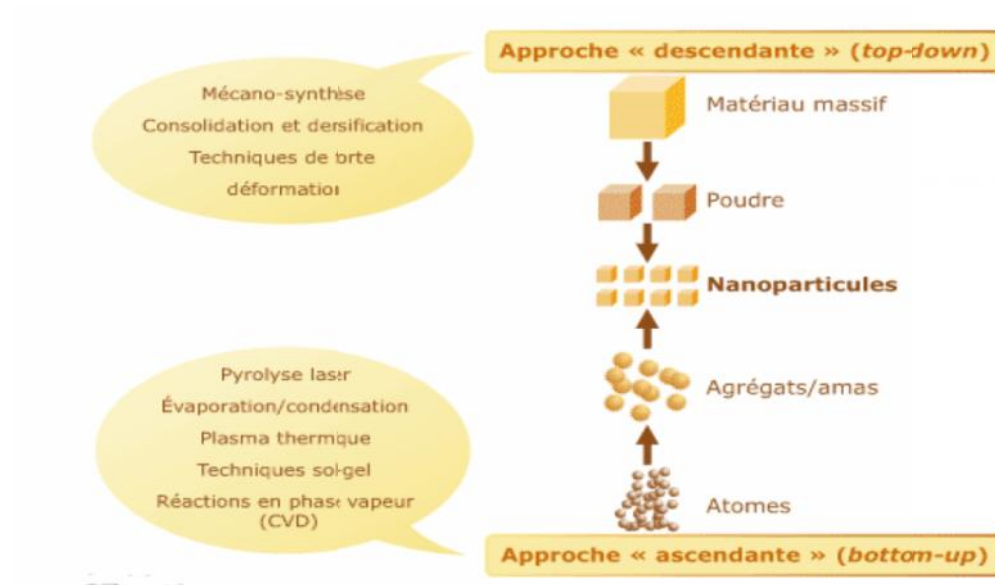


Figure I.3 : Les deux approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés [8].

Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets. L'approche « bottom-up » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique, alors que l'approche « top-down » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

Les procédés actuels permettant la fabrication de nano-objets ou de nanomatériaux, sont classés en trois grandes catégories :

❖ **Procédés par voie physique :**

- L'évaporation/condensation.
- L'ablation laser, la décharge électrique,
- Les flammes de combustion,
- La pyrolyse laser,
- Les micro-ondes,
- L'irradiation ionique ou électronique,
- Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition).

❖ **Procédés par voie chimique :**

- Les réactions en phase vapeur, regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
- Réactions en milieu liquide : co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.
- Réactions en milieu solide,
- Fluides supercritiques avec réaction chimique,
- Techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal.*
- La décomposition catalytique,
- ❖ **Procédés par voie mécanique :**
 - Broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
 - Consolidation et la densification,
 - Techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage.

I.5. Caractérisation des nanoparticules

I.5.1. Taille

L'obtention de structures cœur-écorce nécessite des particules de taille contrôlée et bien séparées les unes des autres en solution. La taille et l'état d'agrégation des nanoparticules des oxydes peut se faire par la méthode granulométrique, la microscopie électronique à transmission (MET), la granulométrie laser et par la SPC. La SPC, donne des indications sur le rayon hydrodynamique en solution tandis que la MET donne accès à la taille et à la morphologie de ces nanoparticules. Enfin la granulométrie laser permet de connaître l'état d'agglomération des matériaux sous forme de poudre.

I.5.2. Structure

Il est possible de calculer la taille des monodomains cristallins à partir de l'élargissement des raies de diffraction X en utilisant la relation de Scherrer.

I.5.3. Surface des nanoparticules

- ❖ La caractérisation par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé.
- ❖ La Zétamétrie est une technique expérimentale qui permet de caractériser les charges de surface de particules en suspension [3].

Chapitre II

La catalyse hétérogène

II.1. La catalyse hétérogène : définition et importance

Sur le plan fondamental, on considère un catalyseur comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible, un effet accélérateur et un effet d'orientation. Il doit, de surcroît, se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut, par conséquent modifier l'équilibre thermodynamique.

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est homogène ; lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène. C'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquides, d'où l'expression « catalyse par contact » que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène [9].

II.2. Catalyseurs solides

Les catalyseurs solides peuvent être subdivisés en : acides, métaux et en oxydes métalliques.

- ❖ **Les acides** : ce sont des composés solides pouvant produire des ions carbonium dans le milieu réactionnel. Parmi ces catalyseurs, on peut citer les silico-alumines amorphes ou cristallisés, utilisés dans le craquage des hydrocarbures.
- ❖ **Les métaux**: il s'agit du fer, du nickel, du cobalt, du platine, du palladium, dont l'action consiste le plus souvent à mobiliser des atomes d'hydrogène pour catalyser les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation ou d'hydrogénolyse.
- ❖ **Les oxydes métalliques** : On distingue deux classes :
 - Les oxydes qui par chauffage, peuvent perdre ou fixer de l'oxygène par leur réseau cristallin. Ils possèdent pour cette raison une certaine conductivité électrique. On les appelle oxydes semi-conducteurs.
 - Les oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ou toute autre action ne modifient pas la conductivité électrique. On les nomme oxydes isolants.

II.3.Catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, la réaction se produit à la surface de contact entre un catalyseur généralement solide divisé (grains fins ou solide poreux), et un fluide qui sert de réservoir aux molécules de réactifs et aux produits ; on parle alors de catalyse de contact.

La réaction catalytique hétérogène se déroule entre réactifs adsorbés à la surface de catalyseur[10]. Le cycle catalytique comporte cinq (5) étapes consécutives ayant une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation; il s'agit de :

- 1.La diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur ;
- 2.L'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur ;
- 3.La réaction chimique entre les réactifs adsorbés ;
- 4.La désorption des produits de la surface du catalyseur ;
- 5.La diffusion des produits formés à l'extérieur des pores du catalyseur et évacuation de la zone réactionnelle.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de la matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux. Ces étapes sont gouvernées par la cinétique physique. Les étapes 2, 3 et 4 sont des phénomènes chimiques et sont régies par la cinétique chimique ; elles constituent la transformation chimique. L'aspect quantitatif des phénomènes qui se produisent au cours de l'acte catalytique relève du domaine de la cinétique. Cependant on distingue : la cinétique chimique qui gouverne les étapes essentiellement chimiques de l'acte catalytique (l'adsorption, la réaction des espèces adsorbées et la désorption) et la cinétique physique qui gouverne les phénomènes de transfert soit au niveau du grain, soit au niveau du lit catalyseur.

II.3.1.Diffusion externe à travers la couche limite

Toute consommation d'un réactif à la surface d'un grain de catalyseur induit une baisse locale de la concentration de ce réactif. Ceci se produit dès que, un courant de diffusion s'amorce depuis la phase fluide vers la surface du catalyseur, du fait de la présence d'un gradient de concentration dans la couche limite (Figure II.1)

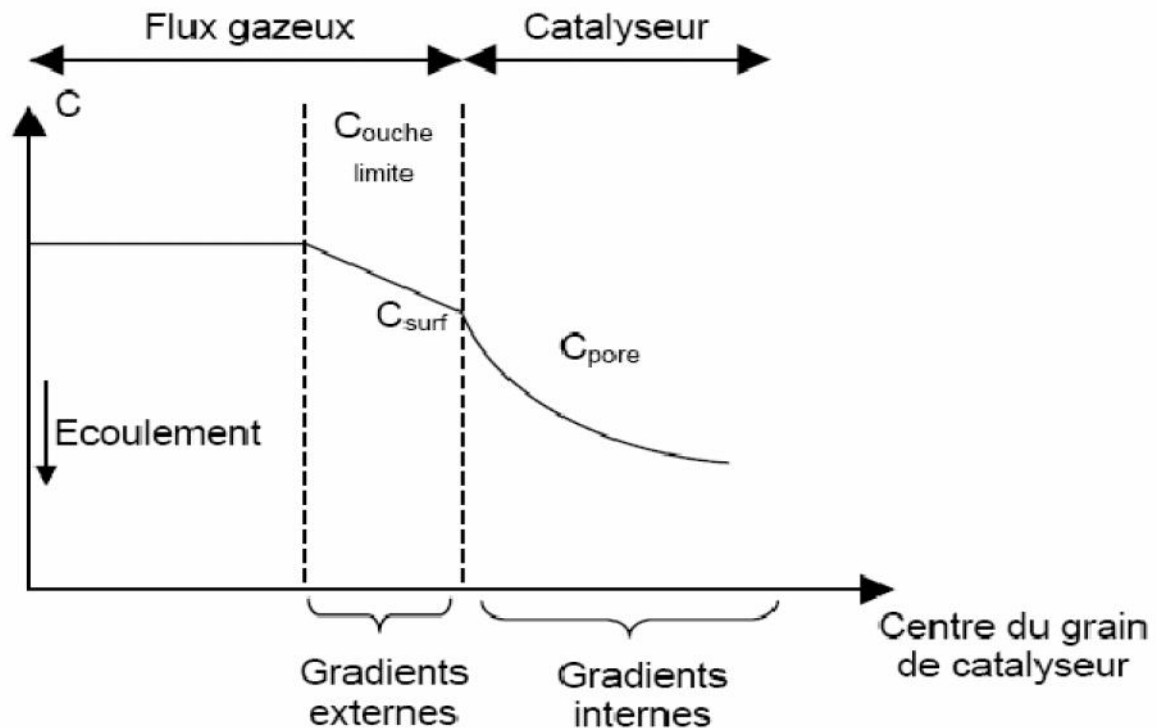


Figure II.1 : Illustration des gradients internes et externes dans le cas d'une réaction de catalyse hétérogène ; C : concentration dans le flux gazeux ; C_{surf} : concentration à la surface du catalyseur ; C_{pore} : concentration dans les pores du catalyseur [9].

La densité de flux de matière N_D , en $\text{mg}/\text{m}^2/\text{s}$, s'exprime sous la forme :

$$N_D = k_D(C - C_{\text{surf}})$$

k_D est un coefficient de transfert externe en m/s qui dépend du régime d'écoulement. Si le catalyseur a été préalablement déposé sur un support monolithique, le coefficient de transfert externe dépend également de la capacité de ce dernier à initier la turbulence locale, augmentant ainsi le transfert de matière [11].

Lorsque le catalyseur est déposé sur des supports simples comme par exemple des billes, k_D peut être exprimé selon la corrélation suivante:

$$Sh^2 = 1,8Re^{1/2}Sc^{1/3}$$

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D} Re = \frac{\rho \mu_0 d_p}{\eta} Sc = \frac{v}{D}$$

Sh , Re et Sc sont respectivement les critères de Sherwood, de Reynolds et de Schmidt ;

d_p est le diamètre apparent des billes ;

μ_g est la viscosité du gaz en fût vide dans le réacteur ;

ρ , η et D sont respectivement la masse volumique, la viscosité dynamique et la diffusivité du gaz considéré.

En revanche, lorsque le catalyseur recouvre un support possédant une géométrie plus complexe, aucune corrélation du type de la précédente ne permet d'estimer le coefficient k_D . Il faut alors le déterminer par l'expérience.

La diffusion des réactifs à travers la couche limite peut constituer une étape limitative, lorsque tel est le cas, on parle de « limitation externe » : $C_{surf} \ll C$.

II.3.2. Diffusion interne

Le transport des réactifs dans les pores du catalyseur se fait par diffusion moléculaire. Celle-ci dépend de la porosité du catalyseur, de la taille des grains ou de l'épaisseur du dépôt de catalyseur sur le support ainsi que de la diffusivité du réactif. On utilise souvent la loi de Fick pour exprimer le flux de matière. Lorsque ce processus est limitant, on parle de « limitation interne » : $C_{pore} \ll C_{surf}$.

II.3.3. Adsorption des espèces réactives

Quand un atome ou une molécule approche la surface d'un solide, une balance entre forces attirantes et répulsives est établie. D'un point de vue macroscopique, l'adsorption peut être définie comme l'augmentation de la concentration d'un ou plus de composants d'un fluide (gaz ou liquide) à l'interface entre le fluide et un solide [12]. L'adsorption des espèces réactives se fait sur des « sites d'adsorption » à la surface du catalyseur. Cela peut être de la physisorption (forces de Van der Waals) ou bien de la chimisorption [10]. Dans ce dernier cas, il y a formation de liaisons chimiques entre le catalyseur et les espèces adsorbées. La vitesse d'adsorption s'exprime alors :

$$r = k_a C(1 - \theta) \text{ ou } r = k'_a P(1 - \theta)$$

k_a et k'_a représentent des constantes de vitesse d'adsorption, C et P sont respectivement la concentration et la pression partielles du réactif qui s'adsorbe et θ est le taux de recouvrement de la surface catalytique qui tient compte de tous les réactifs.

II.3.4. Réaction chimique

La vitesse de réaction r d'un réactif particulier s'exprime sous la forme générale suivante :

$$r = kC^n \text{ avec } k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

k est la constante de vitesse apparente de la réaction, n est un coefficient généralement compris entre zéro et un, qui peut dépendre éventuellement de la concentration à la surface du catalyseur C . E_a est l'énergie d'activation, R la constante des gaz, T la température en degré Kelvin et k_0 le facteur préexponentiel.

II.3.5. Désorption des espèces réactives

Une fois la réaction chimique accomplie, les espèces réactives et les produits de la réaction se désorbent et migrent en dehors de la zone d'interaction fluide-solide. Dans le modèle de Langmuir, la vitesse de désorption s'exprime de la façon suivante :

$$r = k_d \theta_i$$

avec θ_i le taux de recouvrement de l'espèce i et k_d la constante de vitesse de désorption.

Cette étape est en fait le processus inverse de l'adsorption.

II.4. Principales réactions catalytiques industrielles

Parmi les principales réactions catalytiques industrielles, on peut citer :

- Dans le domaine de la pétrochimie : les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation,
- En raffinage pétrolier : Le reformage catalytique, le craquage et l'isomérisation.
- En industrie minérale : synthèse de l'ammoniac, la production de l'hydrogène.
- En chimie des polymères : Lapolymérisation de l'éthylène, la synthèse du méthanol, la déshydratation.
- En environnement : Les catalyseurs des pots d'échappement.

II.5. Isomérisation

La réaction d'isomérisation d'hydrocarbures peut avoir lieu sur différents catalyseurs (catalyseur monofonctionnel métallique ; catalyseur monofonctionnel acide ; et catalyseur bifonctionnel). C'est ainsi, que selon la nature du catalyseur, les mécanismes réactionnels d'isomérisation changent. Ceci amène donc à distinguer entre la catalyse monofonctionnelle et la catalyse bifonctionnelle.

II.5.1. La catalyse monofonctionnelle métallique

Il est généralement admis que seuls les métaux (essentiellement le platine et le palladium) sont capables de réaliser des réactions d'isomérisation des hydrocarbures [13]. Ces réactions peuvent se produire par l'un des deux mécanismes cités suivants :

- **Mécanisme par déplacement de liaison** (« *bond shift* ») qui correspond à un déplacement d'une liaison C-C [14].



Figure II. 2 : Mécanisme d'isomérisation par déplacement de liaison [14]

- **Mécanisme cyclique**, qui implique une déshydrocyclisation d'une espèce intermédiaire cyclopentanique adsorbée « C », suivie par l'ouverture du cycle et la désorption des produits [14].

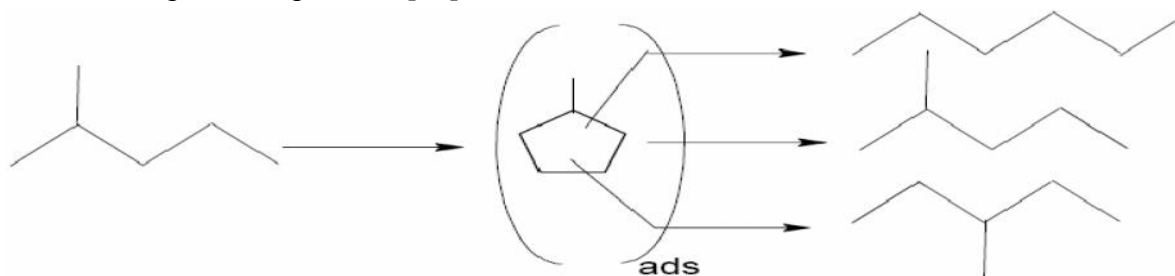


Figure II.3 : Isomérisation par mécanisme cyclique [14]

II.5.2. La catalyse monofonctionnelle acide

Deux types d'acidité peuvent être présentés par les catalyseurs solides: acidité de Brönsted et acidité de Lewis. Le mécanisme d'adsorption de l'hydrocarbure sur les sites actifs des catalyseurs, dépend du type et de la force de l'acidité de ces sites.

- **La catalyse acide sur les sites de Brönsted :**

La protonation via H^+ du réactif RH conduit à la formation d'un ion carbonium, qui est un carbocation [15]. L'élimination consécutive de H_2 conduit à la formation d'un ion carbénium. Une fois ce cation isomérisé, la séquence se termine par la désorption de l'isomère formé après un transfert d'hydrure, qui régénère l'ion carbénium de départ [16].

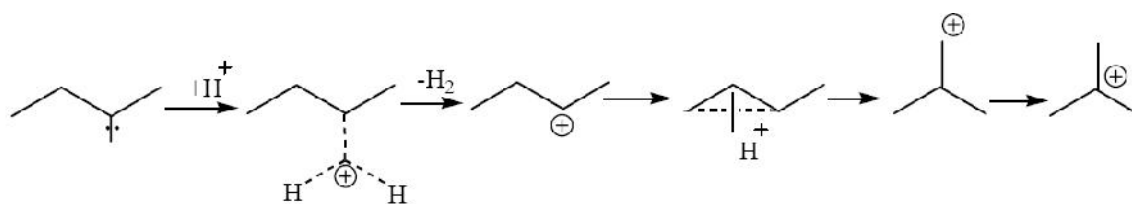


Figure II. 4: Formation d'un ion carbénium à partir du n-butane via un ion carboniumselon Matsushashi et al [17].

Généralement, en catalyse acide, seuls les produits ramifiés sont formés, et les réactions de cyclisation et d'allongement de chaîne n'ont pas lieu. La réaction d'isomérisation d'alcane linéaires ayant plus de quatre atomes de carbone se déroule via la formation, à partir d'un ion carbénium secondaire, d'un intermédiaire cyclopropane protoné [18] :

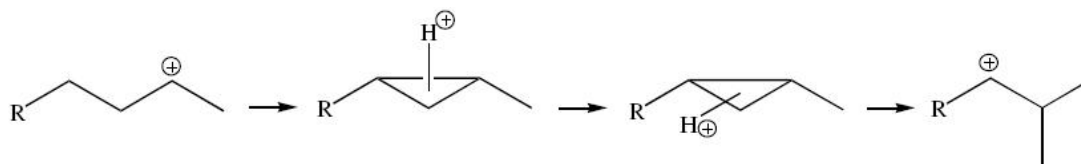


Figure II. 5: Formation du 2-méthylbutane à partir du n-pentane via un intermédiaire cyclopropane protoné

➤ La catalyse acide sur les sites de Lewis:

Un site acide de Lewis est susceptible d'accepter un ou plusieurs électron(s). Ces sites sont souvent associés aux différents degrés d'oxydation.

II.5.3.La catalyse bifonctionnelle :

Un catalyseur bifonctionnel est un catalyseur qui possède deux fonctions distinctes : une fonction acide, qui est la fonction principale pour la réaction d'isomérisation, et une fonction métallique, fonction de déshydrogénation et d'hydrogénation. Les catalyseurs bifonctionnels Pt ou Pd supportés sur les zéolithes sont les plus étudiés. L'isomérisation sur les catalyseurs bifonctionnels se déroule suivant un mécanisme bifonctionnel. C'est dans les années 1950 que ce mécanisme (Figure II.6) a été proposé pour la première fois par Mills et coll [19].

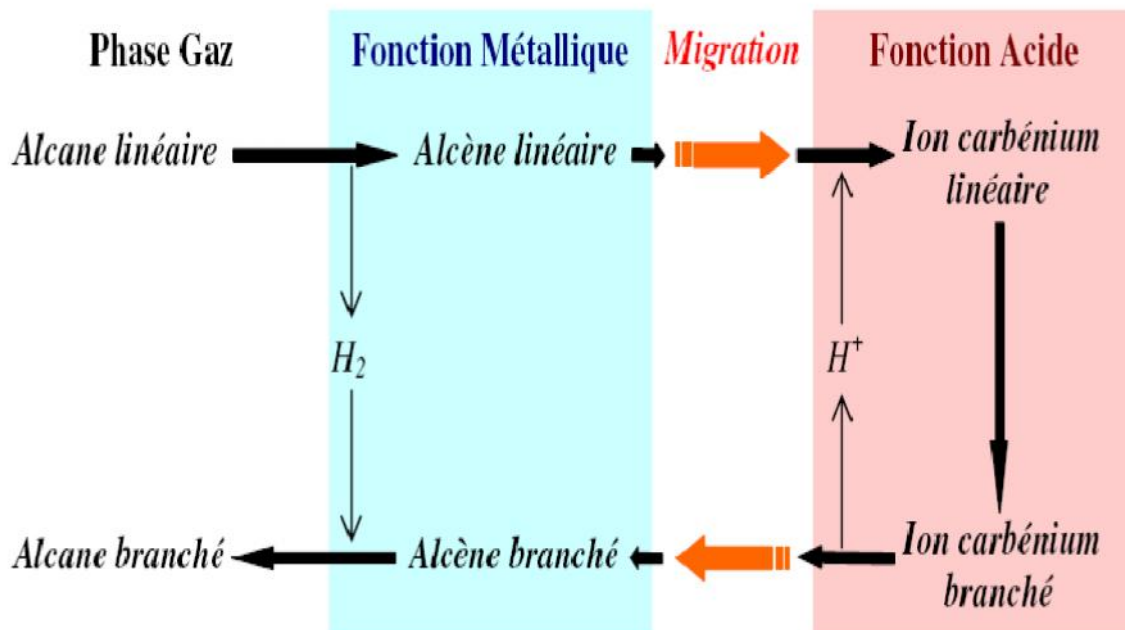


Figure II.6: Mécanisme bifonctionnel traditionnel, proposé par Mills et coll[19].

II.6. Catalyseurs à base de molybdène et de cobalt

Les catalyseurs à base d'oxydes de cobalt et de molybdène, supportés sur divers supports (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , etc) ont été testés sur plusieurs réactions telles que:

- L'hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrodéazotation) [10],
- Les réactions d'oxydation du méthane et du méthanol [11],
- L'isomérisation des hydrocarbures [12].

L'intérêt de ces catalyseurs est qu'ils peuvent être utilisés en présence de poisons tels que les sulfures et les azotés et des produits hydrocarbures.

II.6.1. Hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrodéazotation)

Les catalyseurs d'hydrotraitement développés à ce jour sont des oxydes de (cobalt, molybdène), (nickel, thiomolybdate nickel) et (tungstène et sulfures de nickel et vanadium) sur l'alumine. Les oxydes de (cobalt, molybdène) sur alumine sont des catalyseurs les plus utilisés actuellement, pour leurs :

- sélectivité élevée,
- régénéralité facile,
- résistance aux poisons.

Ces catalyseurs sont utilisés en hydrodésulfuration, hydrodéazotation, pour l'élimination du soufre et l'azote, dans certains cas leur combinaison peut être utilisée pour éliminer à la fois du soufre et de l'azote [20].

II.6.2. Réactions d'oxydation du méthane et du méthanol

Les catalyseurs à base de cobalt, largement utilisés dans Fischer-Tropsch synthesis (FTS), incluent des supports tels que SiO_2 , Al_2O_3 et TiO_2 . L'activité catalytique dans FTS dépend de deux facteurs, la dispersion et le degré de la réduction à l'origine [4].

II.6.3. Isomérisation des hydrocarbures

Des recherches antérieures ont mis en évidence l'utilisation de l'alumine, silice, oxyde de titane et zircone comme support pour les catalyseurs à base molybdène. Divers oxydes mixtes tels que TiO_2 - SiO_2 , TiO_2 - ZrO_2 , SiO_2 - ZrO_2 , TiO_2 - Al_2O_3 ont déjà été utilisés dans certaines applications industrielles telles que la déshydrocyclisation de n-paraffines en aromatiques [21], l'isomérisation du butane [22], la déshydratation du cyclohexanol [23].

Holl et al [24] ont montré que les catalyseurs $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$, où le molybdène est réduit à l'état métallique (à 950°C), catalyse la réaction d'isomérisation du hexane selon un mécanisme par déplacement de liaison des intermédiaires intervenant dans la réaction du métal-cyclobutane.

Chapitre III
Préparation de catalyseurs nanostructurés
par le procédé sol-gel

Introduction

La transformation sol-gel a été découverte en 1846 par le chimiste EBELMENN [25], en observant le phénomène suivant « *Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide* » [26].

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Un sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

III.1. Le procédé sol-gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant en matériaux, que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique[27,28], l'électronique[29], les biomatériaux [30]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et conduit à l'obtention des matériaux très purs et stœchiométriques [31]. Le principe de base du procédé sol-gel est de permettre la transformation d'une solution à base de précurseurs en phase liquide, en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Il s'agit d'une agrégation qui s'opère à l'échelle nanométrique.

Les différentes étapes qui interviennent dans la préparation des catalyseurs nanostructurés par la méthode sol-gel sont :

- La préparation des sols et gels,
- Séchage du solide,
- La calcination et l'activation.

III.2. Préparation des sols et gels

III.2.1. Le sol

On définit le sol comme une source de particules solides en suspension dans un solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur moléculaire, on dit que l'on est en présence d'un **sol vrai**. Si les particules sont plus

grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un **sol colloïdal**.

Ces particules ne vont pas rester à l'état libre, mais elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important. La stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexations du soluté par le solvant) et physiques (forces de Van der Waals) [32].

❖ Stabilité du sol « particules en suspensions »

Une suspension est composée de particules chargées dans un liquide. Des phénomènes d'agglomération, de coagulation ou de floculation peuvent apparaître après un certain temps. Afin de réaliser des suspensions stables, il est essentiel d'identifier les différents facteurs intervenant dans ce système physicochimique.

Deux types de forces sont, en général, considérés dans la description d'un système colloïdal: Les forces de répulsion électrostatique et les forces d'attraction de Van der Waals. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) permet de décrire le système à partir de ces deux interactions.

III.2.1.1. Forces électrostatiques

Lorsque deux particules de charges identiques s'approchent, les parties diffuses de la double couche électrique vont se repousser. L'énergie potentielle de répulsion V_R peut être exprimée par l'équation approchée (III.1) [33]:

$$V_R = 2 \pi \cdot \epsilon \cdot a \cdot \psi_d^2 \cdot \ln[1 + e^{(-\kappa \cdot D)}] \dots \dots \dots \text{III.1}$$

V_R : énergie potentielle de répulsion

ϵ : permittivité du milieu

a : rayon des particules

ψ_d : potentiel entre la couche fixe et la couche diffuse

κ : inverse de la longueur de Debye-Hückel

D : distance entre particules

III.2.1.2. Forces de Van der Waals

Une attraction entre les particules est ressentie suite aux forces de Van der Waals. La résultante de ces forces est une attraction entre les deux particules. L'énergie potentielle d'attraction V_A s'exprime par la relation (III.2):

$$V_A = -\frac{A}{6} \cdot \left[\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \left(\frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right) \right] \dots \dots \dots \text{III.2}$$

V_A : énergie potentielle d'attraction

A : constante de Hamaker

a : rayon des particules

R : distance entre les centres des particules

$R = D + 2a$ où D est la distance interparticules

La constante de Hamaker A dépend des particules et de la nature du solvant. Pour de faibles distances entre particules, $(R - 2a)/a \ll 1$, l'équation III.2 se réduit à l'équation (III.3)

$$V_A = -\frac{Aa}{12(R - 2a)} \dots \dots \dots \text{III.3}$$

Les forces attractives dépendent donc de la nature du matériau et du milieu de dispersion (par la constante de Hamaker A), de la taille des particules et de la distance entre particules [36].

III.2.1.3. Énergie potentielle totale d'interaction

L'énergie potentielle totale d'interaction V_T est la somme de deux termes antagonistes, constitué de :

$$V_T = V_A + V_R \dots \dots \dots \text{III.4}$$

V_T : énergie potentielle totale d'interaction

V_A : énergie potentielle d'attraction

V_R : énergie potentielle de répulsion

L'énergie potentielle totale d'interaction présente, de manière générale, un maximum et deux minima comme le montre la figure III.1.

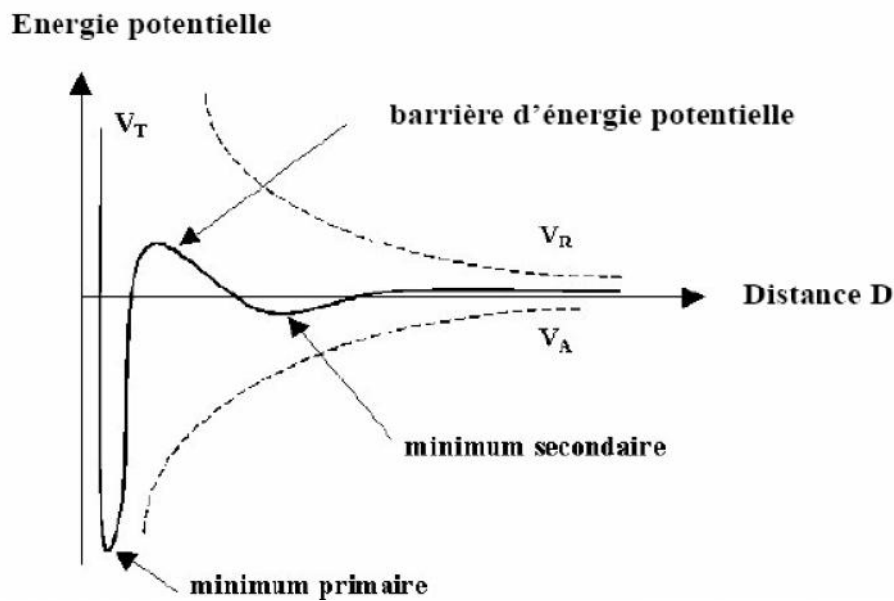


Figure.III.1 : Diagramme de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules en fonction de la distance [26].

III.2.2. Le gel

III.2.2.1. Définitions

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement le milieu semble monophasé. Cet état, résultant de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau tridimensionnel, et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique.

Après évaporation du solvant dans les conditions normales de température et de pression, il y a effondrement de la structure et on obtient un xérogel (Figure III.2). La distribution homogène des éléments au niveau du sol est conservée lors de la transition sol-gel. La calcination du gel permet ainsi d'obtenir une poudre du matériau désiré [32].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

➤ **Voie inorganique ou colloïdale**: menée à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures, etc.) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à

contrôler ;raison par laquelle,elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

➤ **Voie métallo-organique ou polymérique:** Qui permet à partir d'alcoxydes métalliques en solution organique d'obtenir des gels. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique), la réaction donne lieu à la formation de groupes M-OH, puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

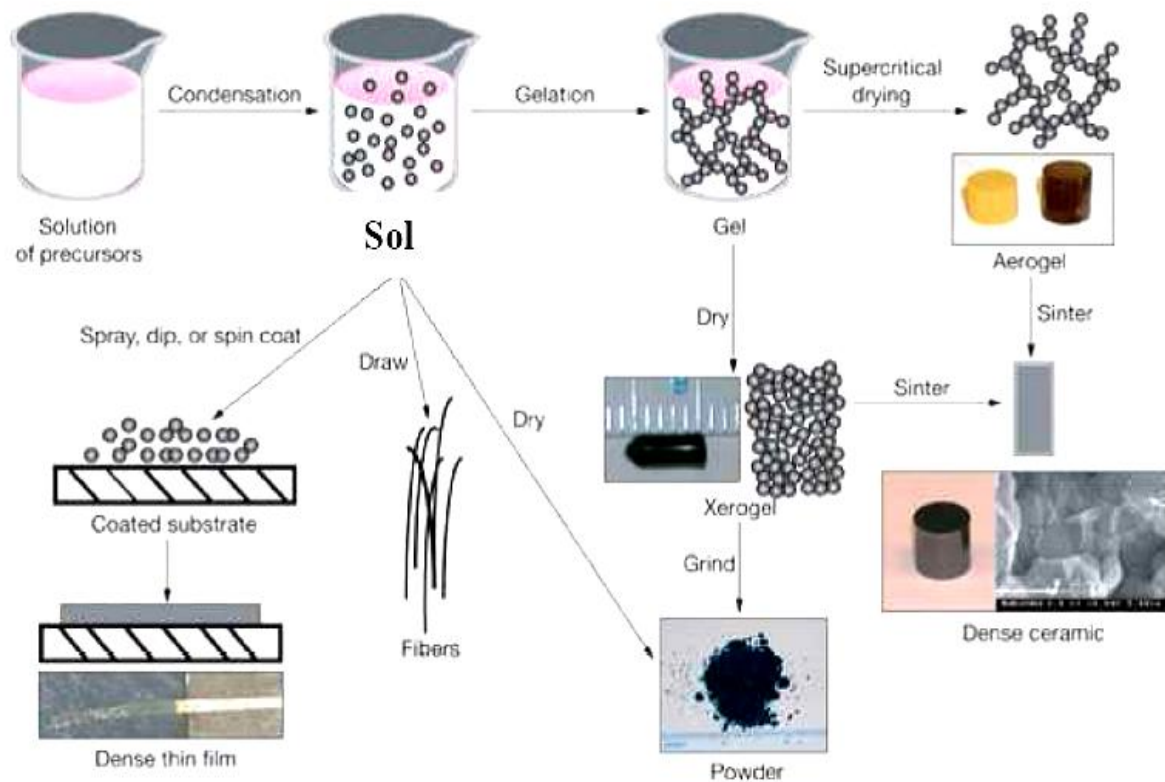


Figure. III.2: Représentation schématique du principe du procédé sol-gel et les possibilités de mise en forme et de ses produits [34].

III.2.2.2. Principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée, en général, par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent.

La nature du matériau souhaité impose la présence de précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution[35].

A : les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes sont largement étudiés, c'est pourquoi, il ne sera rappelé que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alcoxydes en solution.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre.

Il faut dans la mesure du possible éviter :

- les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal),
- les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple),
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

B : Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique de transformation comprend deux étapes:

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation,
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes [36,37].

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction.

➤ **L'hydrolyse :**

Est une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupes OR doit s'effectuer selon le processus réactionnel équilibré, en condition neutre (Figure III.3).

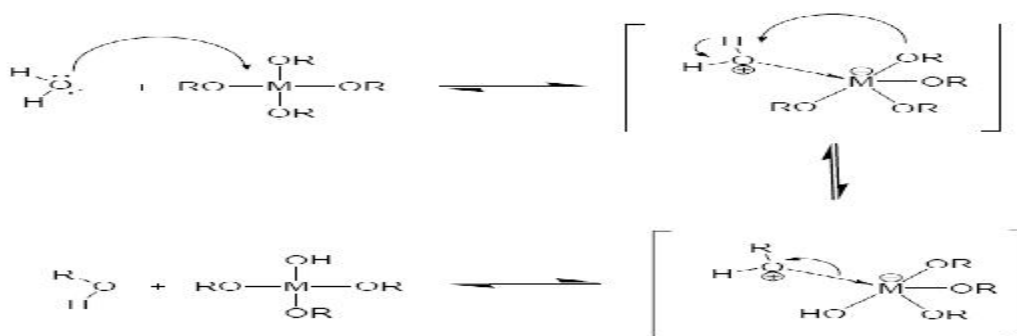


Figure III.3 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ (milieu neutre, sans catalyseur)

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique.

Dans le cas de la catalyse acide [38] (Figure III.4) un groupe alcoxyde est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend plus électrophile. La protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique, le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire.

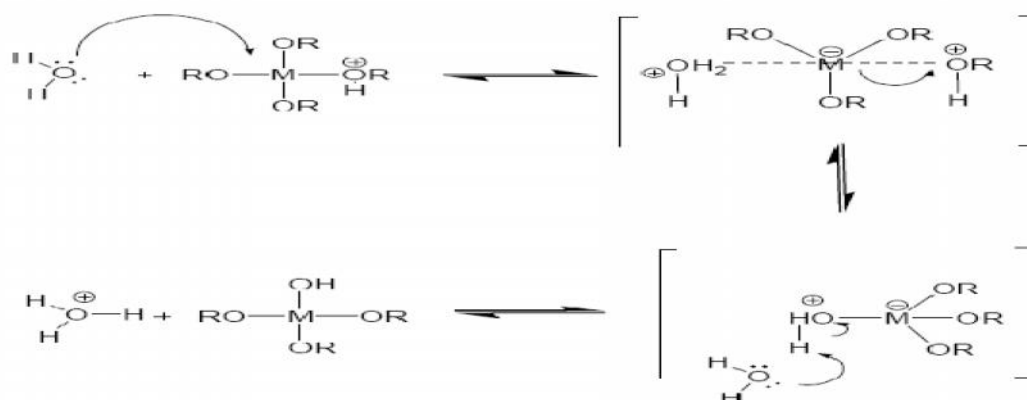


Figure III.4: Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques

Pour les catalyses basiques[39,40] l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, la première étape se retrouve accélérée (Figure III.5).

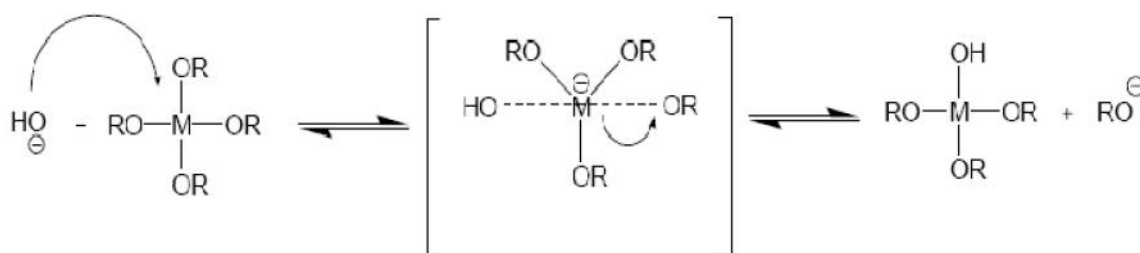


Figure III. 5: Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques



➤ La condensation

Une condition à la condensation est généralement l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont « métalloxane » (M-O-M) avec une augmentation transitoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

➤ L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire H₂O/alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l'unité. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (Figure III.6).

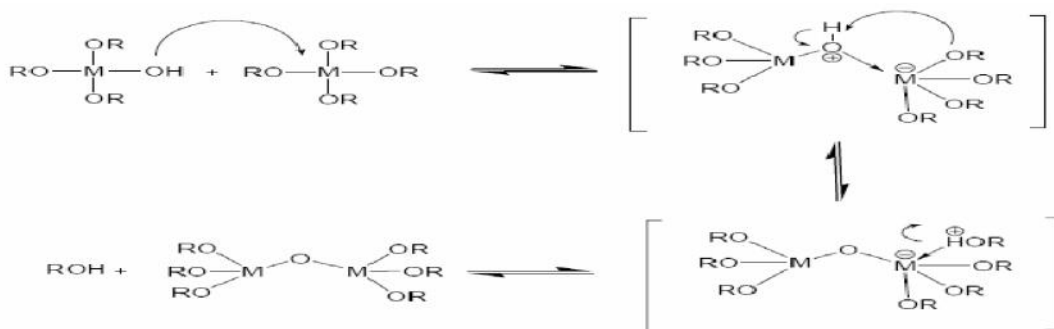


Figure III.6-Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques M(OR)_n

➤ Pour l'oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (Figure III.7).

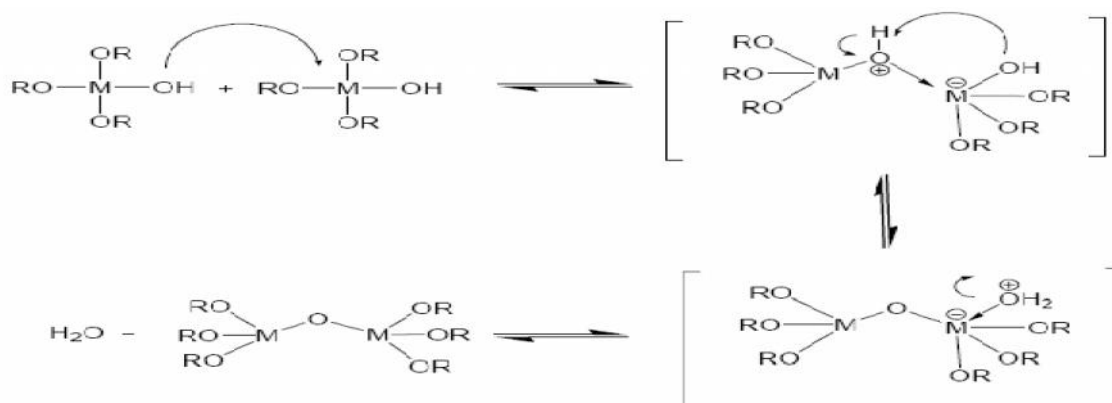


Figure III.7-Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

C : La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation formant ainsi des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, les amas polymères sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-Gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Sur un plan macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par l'augmentation de la viscosité de la solution [41,42]. L'évolution de la viscosité d'un sol, et celle de sa constante élastique, sont présentées schématiquement sur la figure III.8 où nous remarquons qu'à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers une valeur finie G_{Max} . Comme toute réaction chimique, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement tel que la température et l'humidité, peuvent ainsi modifier la cinétique des réactions mises en jeu.

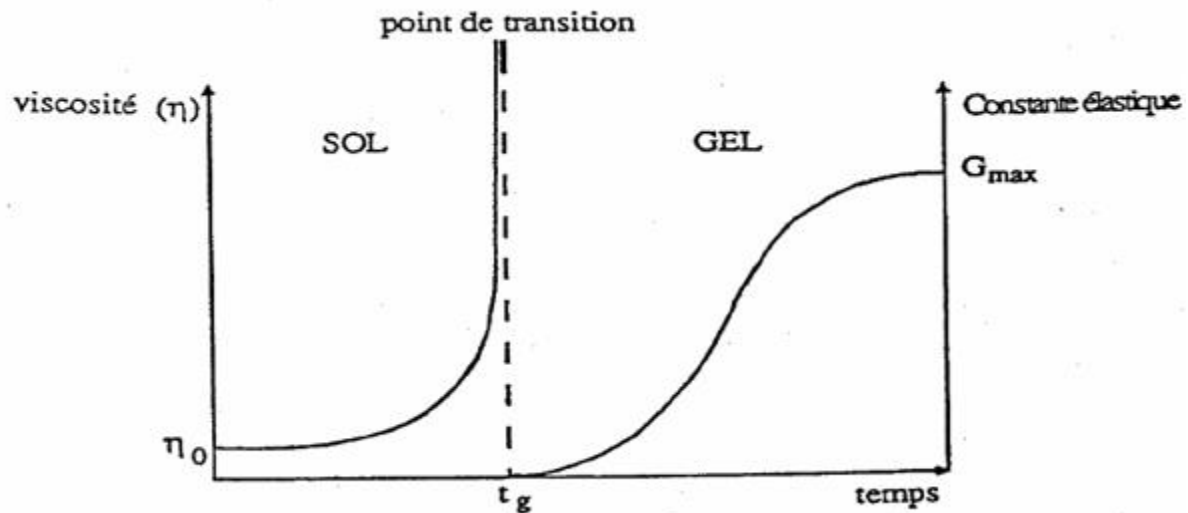


Figure III.8: Caractérisations macroscopiques de la transition sol-gel [42].

D : Réactifs à mettre en œuvre dans la formulation

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les principes physico-chimiques intervenant dans l'obtention d'un sol-gel.

La solution de départ est constituée en général par :

- Un (ou plusieurs) précurseur (s),
- un solvant (en général un alcool),
- éventuellement un catalyseur (acide, basique, ou des ions fluor),
- de l'eau.

E : Paramètres influençant la cinétique des réactions

Parmi les paramètres influençant la cinétique des réactions nous avons, la température, la concentration [43] Le solvant [41] et le pH du sol (choix du catalyseur) [44 ,45]. Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation [27].

Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

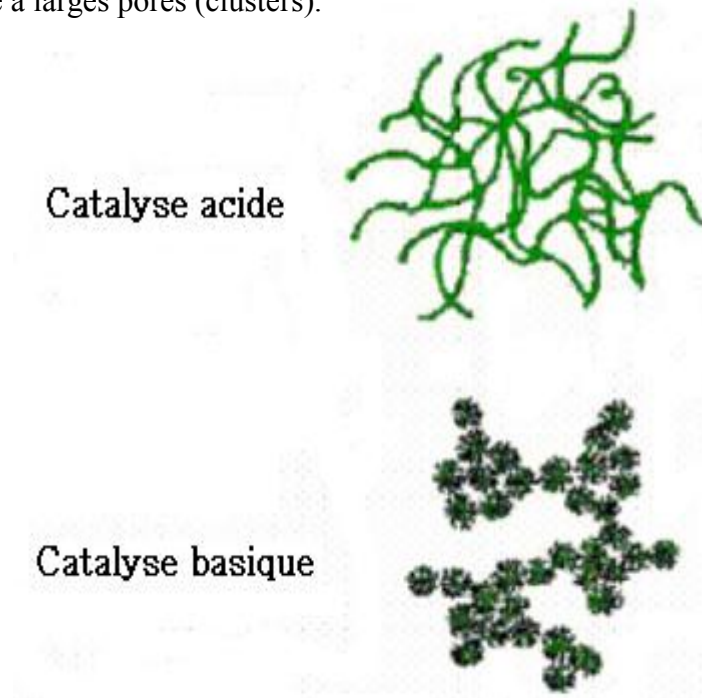


Figure III.9 : Différentes morphologie des gels[46,47].

III.2.2.3. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

- La viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation. On passe ainsi par des étapes (sol ou gel) dont la viscosité est adaptée à des opérations de mise en forme telles que le dépôt de films minces (trempage, tournette), l'étirage de fibres, voire même le moulage de formes complexes, sans passer par la fusion pâteuse d'un mélange de poudres.
- Des matériaux totalement originaux peuvent être obtenus. C'est l'exemple des hybrides organo-minéraux, véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire.

Deux obstacles viennent, cependant freiner, le développement des procédés sol-gel; le prix des précurseurs alcoxydes et les problèmes liés à la manipulation de grandes quantités de solvants organiques auxquels l'industrie n'est guère habituée. Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de matériaux hybrides. Par contre, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. La plupart des développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres organo-minéraux[26].

III.3.Séchage

Le catalyseur préparé est séché à des températures comprises entre 80 et 200°C afin d'éliminer le solvant. Il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

Selon certains auteurs, la qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise des paramètres clés du processus de séchage à savoir [48] :

- Le couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière,
- Le niveau de température.

III.4.Calcination

Après une éventuelle étape de mise en forme du solide, l'opération qui suit dans la préparation d'un catalyseur est la calcination. Elle consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde. Ce traitement est, en fait, une élévation de température sous atmosphère oxydante, le plus souvent de l'air. La température atteinte est généralement comprise entre 200 et 1200°C. Mais une température trop élevée pourra entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui va diminuer la surface spécifique et donc l'activité du catalyseur.

Dans le cadre d'une production industrielle, ce procédé thermique permet également l'élimination d'une partie des constituants utilisés lors d'une éventuelle étape de mise en forme comme les liants et les lubrifiants. De plus, lors de la synthèse de catalyseurs bimétalliques, un bon contrôle de la température de calcination permet d'amalgamer et de cristalliser des oxydes mixtes.

L'ensemble des travaux bibliographiques et notamment ceux de Boumonville et coll. montrent que cette opération peut affecter la texture du dépôt par agglomération du précurseur ou de l'oxyde formé, la structure du dépôt, la perte de l'eau de constitution (lorsque le solvant est de l'eau) et les propriétés mécaniques du support.

Les objectifs visés durant l'opération de calcination sont :

- L'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou pour le support.
- L'ajustement parallèle de la texture, c'est-à-dire de la surface et du volume poreux.
- L'obtention d'une bonne résistance mécanique.

III.5.Activation

L'activation est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs hétérogènes. Elle consiste à mettre le solide dans un courant gazeux de dihydrogène ou d'un mélange hydrogène/azote, à haute température. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal selon la réaction(III.1).



Cette étape est fortement complexe et dépend d'un nombre important de paramètres tels que la vitesse de montée en température du solide, la température finale et la durée de l'opération, et la composition de l'atmosphère gazeuse. Il faut préciser que le choix de ces paramètres dépend du type du système catalytique choisi (support/métal) et de la nature du précurseur. Cependant, l'ensemble des travaux bibliographiques [49]s'accorde sur les faits que la composition de l'atmosphère gazeuse joue un rôle important sur la dispersion du métal. La présence de faible concentration en vapeur d'eau dans le milieu nuit à la dispersion du métal.

Pour ces mêmes raisons, le débit d'hydrogène utilisé lors de cette étape est largement supérieur à celui réellement nécessaire pour maintenir une pression partielle de vapeur d'eau dans le milieu la plus faible possible.

Pour certains types de catalyseurs, l'activation du support peut être réalisée en phase liquide, en utilisant le formaldéhyde ou l'hydrazine comme agent réducteur.

III.6. Mise en forme des catalyseurs

Selon le type de procédé catalytique envisagé, il est nécessaire d'imposer au catalyseur une morphologie externe : forme et granulométrie.

Les catalyseurs solides peuvent être rangés en trois grandes catégories [50]:

1. Les catalyseurs en granules (échelle 0,5 à 10mm) constitués de billes, d'extrudés ou de pastilles et spécialement adaptés aux technologies en lit fixe. Les technologies en lit mobile utilisent essentiellement des catalyseurs en billes (reformage catalytique),
2. Les catalyseurs en microbilles (50 à 100 μm) adaptés aux technologies en lit fluide (craquage catalytique),
3. Les catalyseurs en petites particules (1 à 30 μm) mis en œuvre en suspension dans une phase liquide inerte aux conditions réactionnelles (hydrogénation).

Chapitre IV
Synthèse et propriétés d'oxydes simples

IV.1. L'oxyde de silicium (SiO_2)

La silice est très certainement l'oxyde le plus abondant dans l'écorce terrestre. C'est un matériau de base pour l'industrie céramique, en particulier dans l'industrie du verre. Il présente un coefficient de dilatation thermique très faible, c'est un très bon diélectrique. Sa propriété la plus remarquable est sans doute sa résistance très élevée aux attaques chimiques. Sa température de fusion est de (1710°C), sa viscosité l'état liquide est élevée, ce qui rend son travail et sa fabrication par des techniques classiques à fusion difficiles[51].

IV.1.1. Préparation de SiO_2

La SiO_2 est obtenue facilement par voie sol-gel et c'est historiquement le premier matériau qui a été obtenu par cette méthode. Le premier brevet « sol-gel » a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke (pour la réalisation de rétroviseurs), et sa commercialisation n'est survenue qu'en 1959. Les procédés sol-gel sont de nos jours très largement utilisés [51].

IV.1.2. Les silicates de sodium

Les silicates solubles sont fabriqués par fusion du sable (SiO_2) avec du carbonate de sodium ou de potassium (K_2CO_3 ou Na_2CO_3) dans un four à $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ et puis la dissolution du verre en utilisant la vapeur à haute pression. Un liquide légèrement visqueux, connu sous le nom de « verre soluble », est produit. Le silicate liquide est la forme commerciale la plus populaire des silicates solubles.

Le principal paramètre qui détermine les propriétés des solutions solubles de silicates est le rapport de poids de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Par exemple, un silicate du support « 2/1 » à 2 kg de SiO_2 pour chaque 1 kg de Na_2O .

Ce sont des composés solubles, l'addition du silicate de sodium ou potassium à l'eau de mer mène à leur précipitation rapide pour former des silicates de calcium et de magnésium. Ces précipités sont des produits relativement inertes et non toxiques vis-à-vis de la nature.

IV.2. L'oxyde de titane (TiO₂)

L'oxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique William Gregor. C'est le pigment blanc le plus utilisé. Il n'est pas toxique et a dès lors, remplacé le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal [52].

IV.2.1 Propriétés structurales et thermodynamiques

L'oxyde de titane existe naturellement sous trois formes cristallographiques importantes : anatase, brookite, et rutile. La Brookite est une phase naturelle et est extrêmement difficile à synthétiser. Le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase sa forme métastable. La transformation (anatase / rutile) a lieu à une température supérieure à 350°C [53].

L'octaèdre constitutif de l'anatase est représenté sur la figure IV.1. Le plan central est un carré sur lequel repose deux pyramides opposées dont les pointes sont excentrées. Il y a cinq distances différentes entre les oxygènes (A₁-A₅). La distance la plus courte est A₁.

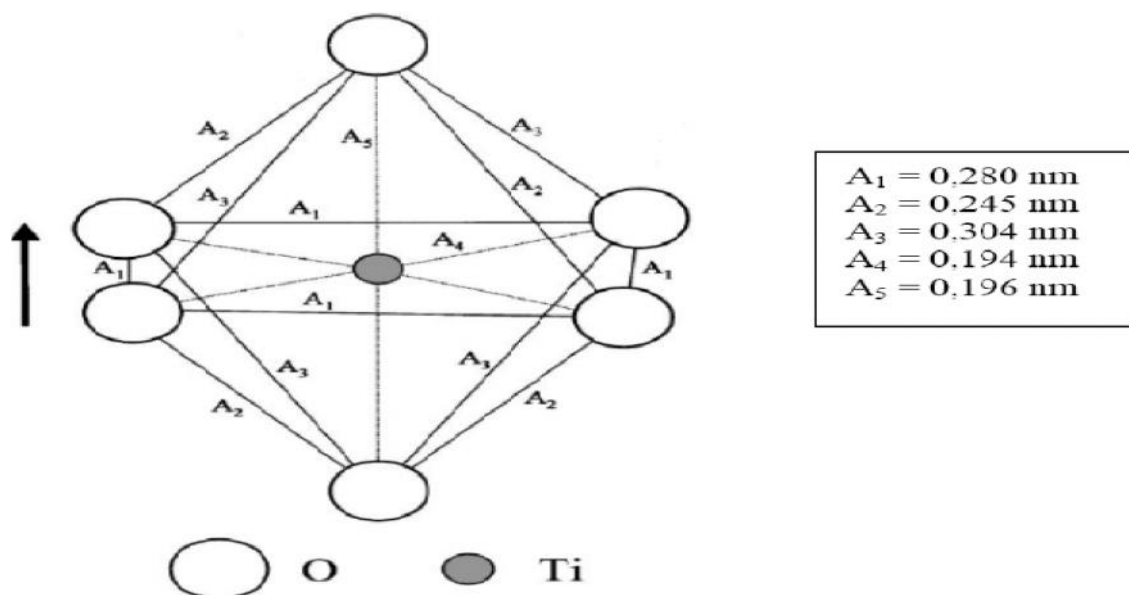


Figure IV.1: Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [54].

L'anatase a une structure cristalline quadratique représentée sur la Figure IV.2. Chaque octaèdre partage quatre côtés avec ses voisins.

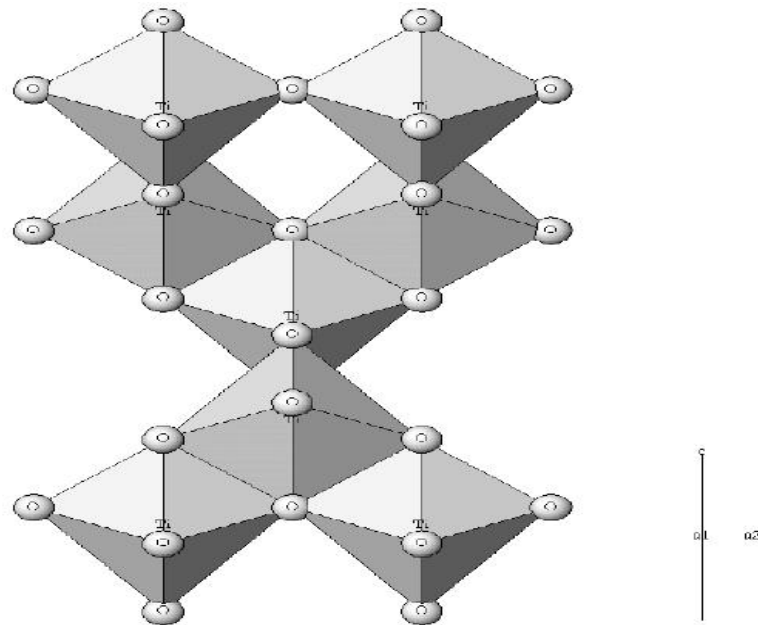


Figure IV. 2 : Structure de TiO_2 anatase [54]

➤ Rutile

L'octaèdre constitutif du rutile est représenté sur la Figure IV.3. Le plan central est un rectangle sur lequel repose deux pyramides opposées.

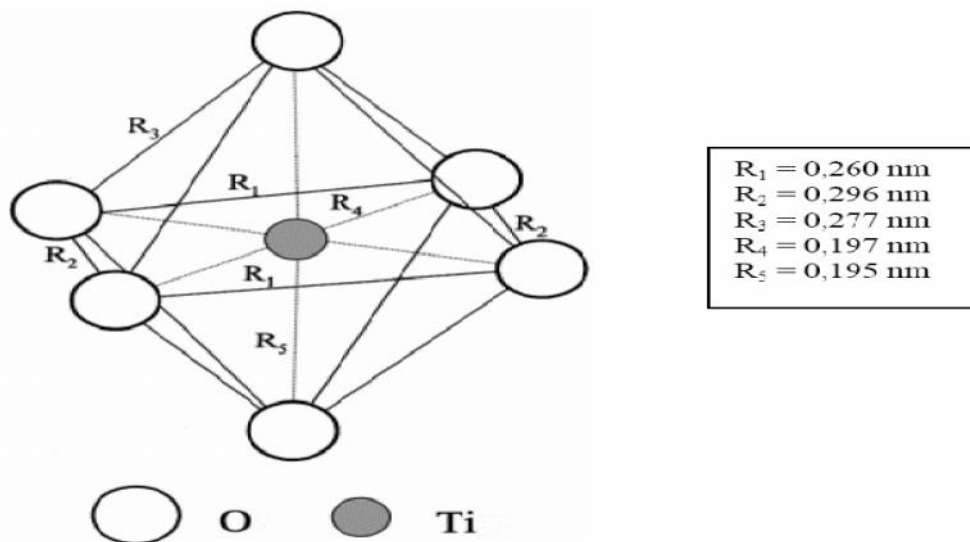


Figure IV.3 : structure de l'octaèdre constitutif du TiO_2 rutile [54]

La structure cristalline quadratique du rutile est représentée sur la figure IV.4, où chaque octaèdre partage deux côtés opposés créant une chaîne d'octaèdres. Les chaînes sont connectées entre elles par des coins communs à trois octaèdres.

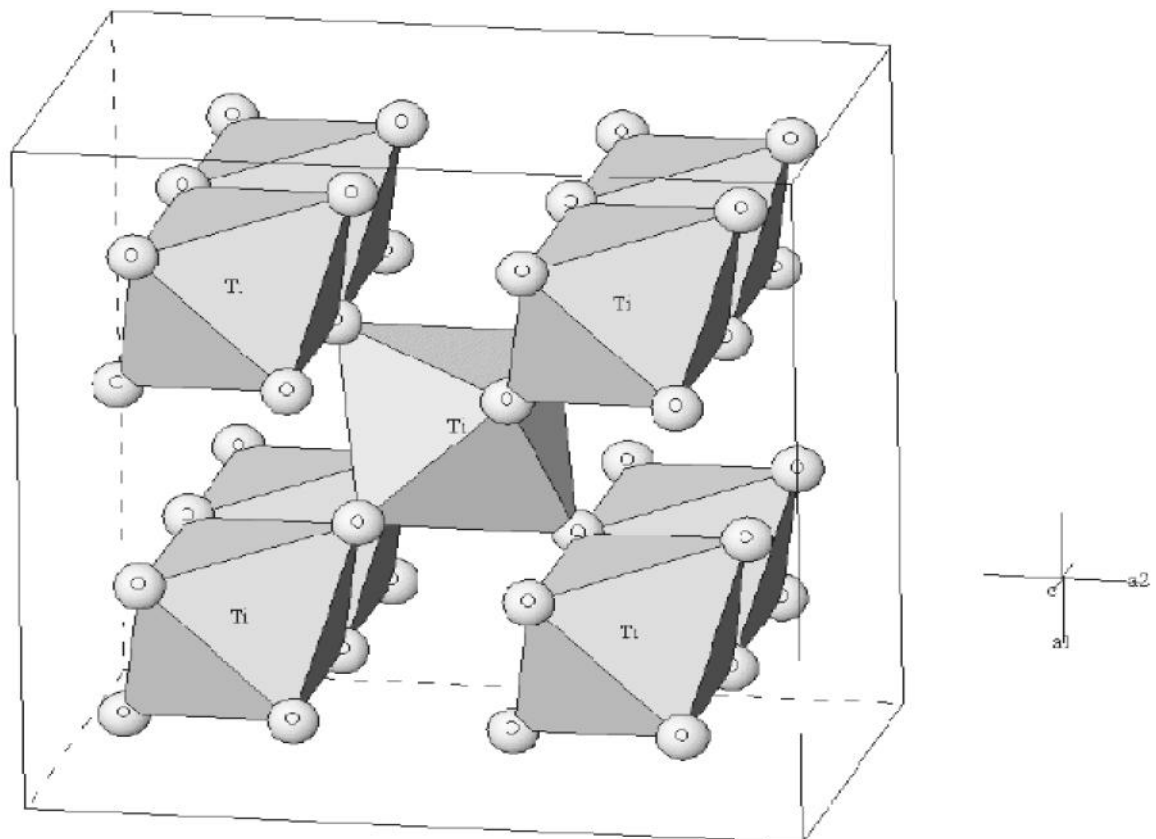


Figure IV.4 : structure du TiO₂ rutile [54]

IV.2.2. Propriétés et applications

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. A l'heure actuelle, la production annuelle de TiO₂ dépasse quatre millions de tonnes. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques, dans le papier, comme additif dans les aliments et dans le domaine pharmaceutique [52].

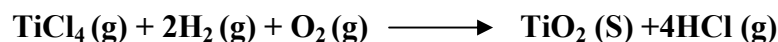
Actuellement, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'intérêt et d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches anti-reflet dans les cellules solaires de silicium et dans des couches minces de différents appareils [55].

IV.2.3. Préparation de l'oxyde de titane

L'oxyde de titane peut être préparé sous forme de poudre, de cristaux ou de films minces. Plusieurs méthodes permettent de préparer des films minces de l'oxyde de titane à partir d'une phase gazeuse comme la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la déposition physique en phase vapeur (PVD), la pyrolyse (SPD), procédé sol-gel, la méthode de précipitation, la méthode hydrothermale et la déposition électrochimique.

IV.2.4. TiO₂ DEGUSSA P-25

TiO₂ DEGUSSA P-25 est synthétisée par traitement à température au-dessus de 1200°C, par hydrolyse du TiCl₄ en présence d'oxygène et d'hydrogène suivant la réaction suivante.



Le TiO₂ préparé est traité à la vapeur d'eau pour éliminer l'acide chlorhydrique formé au cours de la synthèse. Le TiO₂ produit est à 99,5% de pureté (anatase 70%, rutil 30%) et est non poreux, le reste du pourcentage se compose d'oxydes (SiO₂ < 0,2% ; Al₂O₃ < 0,3% ; Fe₂O₃ < 0,01%) et HCl < 0,3%.

La surface spécifique de la poudre de TiO₂ P-25 est de 50±15 m²/g et le diamètre des particules est de 21 nm, la formation d'agrégation est à 0,1 µm [56].

IV.2.5. Stabilité des phases TiO₂ anatase et rutil

Si le rutil est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par la chimie douce. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface des matériaux.

Banfield et al [57], ont étudié la stabilité de diverses phases polymorphiques de TiO₂ par diffraction des rayons X lors de réactions isochrones et isothermes. Banfield (figure IV.5) a montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable, entre 11 et 35 nm la phase stable est alors la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm le rutil pour ces dimensions est le plus stable. Dans le cas de la transition anatase-rutil, la taille critique de transition, déterminée expérimentalement dans cette étude, est de 16 nm. La taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [58]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches.

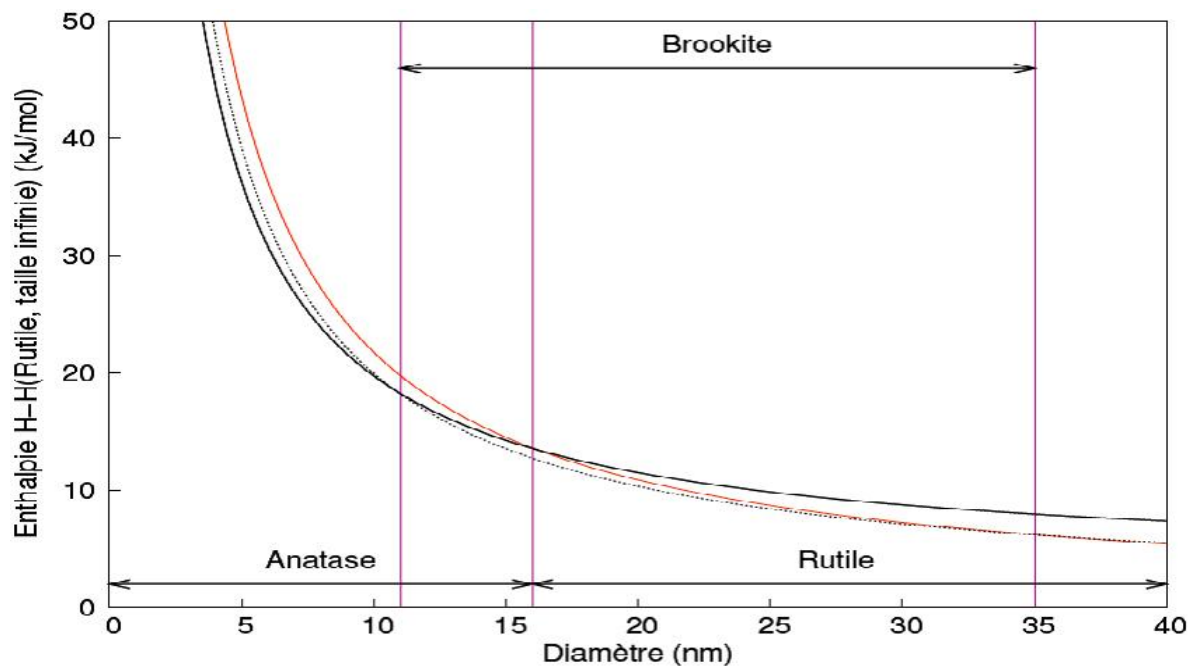


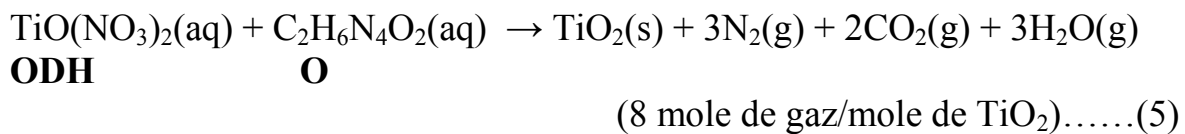
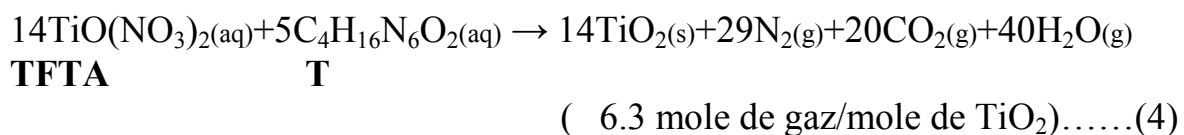
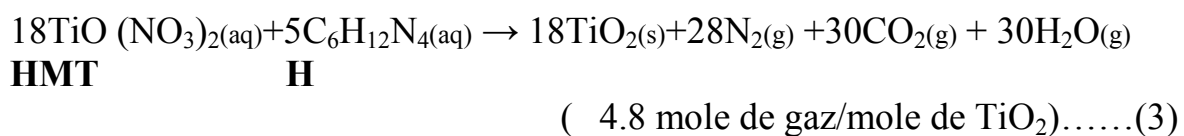
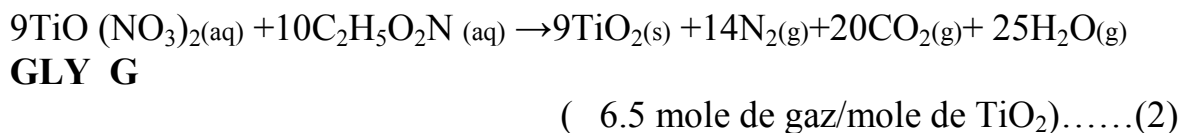
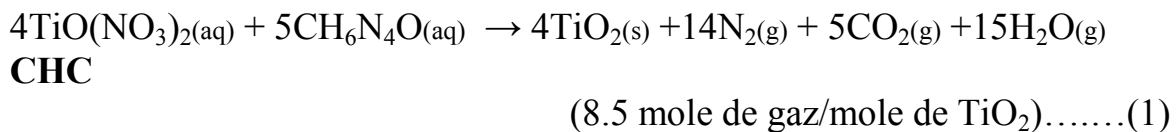
Figure. IV.5 : Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm.

Enfin, des nanocristaux de TiO_2 anatase inclus dans une matrice de silice sont stables jusqu'à des températures supérieures à 1000°C sans changement de la taille des cristaux. En effet, la présence de la silice empêche la diffusion et la croissance des grains. Au contraire, une poudre de ces mêmes cristaux d'anatase chauffée à 600°C pendant 1 heure montre que leur taille est multipliée par deux et que la conversion en rutile est complète à 800°C [59].

IV.3.Synthèse et propriétés de Nano- TiO_2 (Anatase)

L'oxyde de titane nanométrique (anatase) est préparé par la combustion du soluté contenant des quantités stœchiométriques de nitrure de titane $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ et carburants comme le Tetraformal Trisazine (TFTA), la glycine (GLY), l'hexaméthylènetétramine (HMT), l'oxalyldihydrazide (ODH), et le carbohydrazide (CH). La stœchiométrie du mélange de nitrate et de carburant en métal est calculée sur la base de toutes les valences d'oxydation et de réduction de nitrate et du carburant. Dans une expérience typique, un plat de Pyrex (300 cm^3) contenant un mélange redox aqueux de 2 g de nitrate de titane, 0,89 g glycine et 15 ml d'eau est introduit dans un four à moufle préchauffé à 350°C . La solution subit la déshydratation et donne une étincelle qui apparaît en un coin et diverge dans l'ensemble la masse. La réaction est de type de combustion lente sans aspect de flamme. Des équations

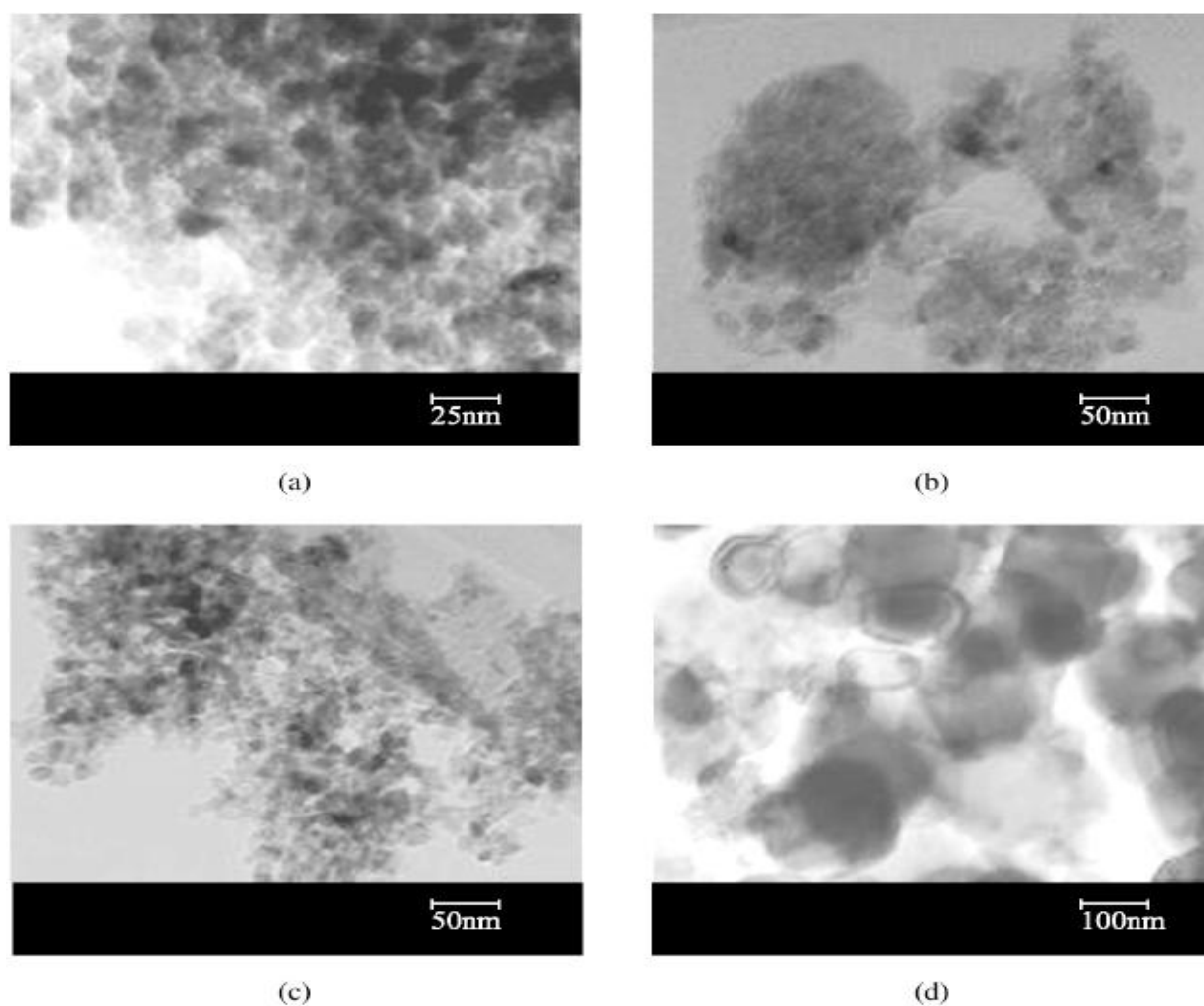
théoriques pour la formation de TiO_2 par la combustion du nitrate de titanyle avec des divers carburants peuvent être représentées comme suit:



Le TiO_2 Anatase est caractérisé par les méthodes : la DRX, la spectroscopie de Raman, la spectroscopie UV, le MET, et les mesures de superficies. Les propriétés particulières de TiO_2 obtenues par la combustion des mélanges redox sont récapitulées dans le tableau IV.1. Les tailles de cristallite du titane synthétisées par combustion et calculées à partir de la formule de Debye-Scherrer sont dans la gamme de 6-9 nanomètres tandis que TiO_2 P25 Degussa commercial a une taille de cristallite de 30-35 nanomètres [60].

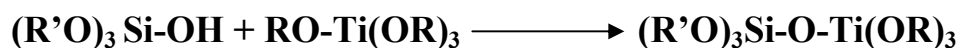
Tableau IV.1. Propriétés particulières TiO₂ Anatase [60].

Mélange redox	Produit	Densité de poudre (g.cm ⁻³)	Superficie (m ² g ⁻¹)	Dimension ^a particulaire (nm)	Taille de cristallite (nm)	Paramètres de treillis d'Anatase (nm)
A + CH	TiO ₂ (C)	3.30	100	18	6	$a = 0.37639$ $c = 0.95147$
A + GLY	TiO ₂ (G) jaune	3.12	156	12	6	$a = 0.37865$ $c = 0.95091$
A + HMT	TiO ₂ (H) blanc	3.10	164	11	7	$a = 0.37865$ $c = 0.95091$
A + ODH	TiO ₂ (O) jaune pâle	3.20	90	20	9	$a = 0.37707$ $c = 0.95501$
A + TFTA	TiO ₂ (T)	3.35	78	23	9	$a = 0.37855$ $c = 0.9515$

A = TiO(NO₃)₂.^aDe la superficie.**Figure. IV.6 :** MET (a) TiO₂ (G), (b) TiO₂ (H), (c) TiO₂ (O), et (d) Degussa P25 TiO₂ [61].

IV.4. Systèmes et composites TiO₂-SiO₂

Le traitement sol-gel des systèmes de TiO₂-SiO₂ est d'intérêt technologique. L'homogénéité des compositions de TiO₂-SiO₂ obtenue par la méthode sol-gel a été considérée par Yoldas, Basil et Lin. Yoldas []. Cette équipe a conclu que l'addition du Ti(OR)₄ aux alcoxydes partiellement hydrolysés de silicium devrait avoir comme conséquence les verres homogènes, parce que l'homocondensation des silicates est lente en ce qui concerne la réaction de heterocondensation suivante :



(Où **R'** dans ce cas peut être **H**, **Si**, ou un **alkyl**) ; donc les différents constituants tendent à devenir voisins, c.-à-d., silicium-oxygène-titane plutôt que le silicium-oxygène-silicium.

Pour assurer l'homogénéité il serait nécessaire de synthétiser des précurseurs ou des complexes de mélange-métal composés de liens Ti-O-Si.

Dans le système TiO₂-SiO₂, le Ti(OR)₄ catalyse la condensation de silanol, favorisant ainsi l'homocondensation des espèces de silicate plutôt que l'incorporation uniforme du Ti au niveau moléculaire [61].

Plus récemment l'intérêt s'est porté sur l'étude de composites TiO₂-SiO₂. L'idée est alors de pouvoir combiner les propriétés photocatalytiques du TiO₂ à la stabilité thermique et mécanique de la silice.

Maeda et al. ont étudié les propriétés photocatalytiques de composites TiO₂-SiO₂ avec différentes proportions de silice [62]. Ils observent un optimum dans la valeur de l'hydrophilie, qui est supérieur à celle TiO₂ pur, pour des compositions de 80% TiO₂ – 20% SiO₂.

L'existence de liaisons Ti-O-Si a été observée à plusieurs reprises dans les composites. Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes pour expliquer le rôle des sites acides de Brønsted dans la création [63].

Dans un registre différent il est aussi noté que l'addition de silice permet de stabiliser la phase anatase aux températures élevées. La silice bloquerait en effet le mécanisme de frittage entre particules de TiO₂, ce qui permet à la fois de contrôler la taille des particules de TiO₂ et de réduire les sites de germination pour la croissance de rutile [64, 65].

Chapitre V
Caractérisation des catalyseurs

V.1. Nature et structure des composés chimiques du catalyseur

V.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très courante en science des matériaux puisqu'elle permet de déterminer la nature des composés chimiques cristallins. En présence des matériaux (nanocomposites), conjuguant phase amorphe et phase cristallisée, la connaissance de la taille des cristallites est déterminée. La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde des rayons X ($0,1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon. Le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et l'excitation des atomes avec émissions des radiations dans toutes les directions. Les radiations émises vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté (figure VI). La loi de Debye-Scherrer donne accès à une valeur moyenne de la taille des grains suivant les plans observés [66] :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos\theta}$$

Avec :

d_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction [hkl] en nm.

λ : la longueur d'onde

ε : la largeur total du pic

θ : la demi déviation des photons diffractés.

Dans la pratique, il est plus facile d'utiliser la largeur du pic à mi-hauteur ($\varepsilon_{1/2}$). Un facteur de correction (k) est alors apporté à la formule précédente, de valeur 0,9. La formule utilisée devient donc :

$$d_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\varepsilon_{1/2} \cos\theta}$$

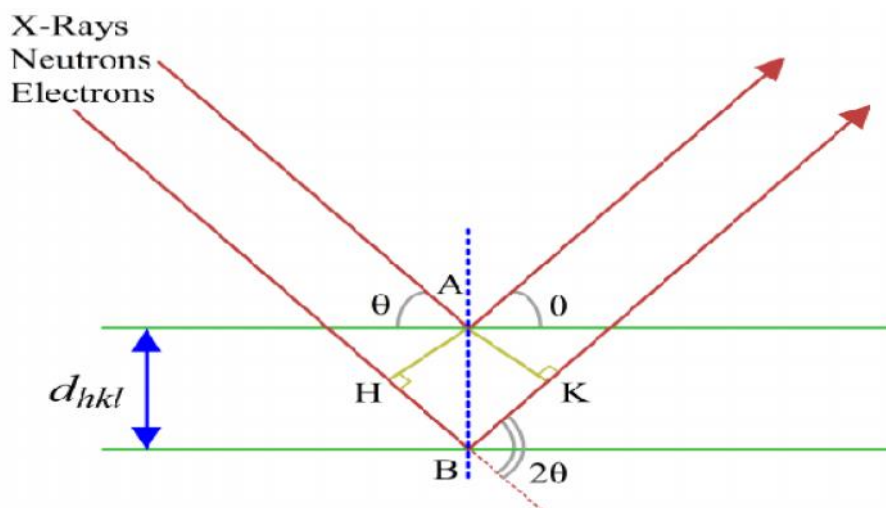


Figure V.1: Diffraction par des plans de la famille hkl .

V.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La FTIR s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Pour qu'une molécule soit activée de manière significative en infrarouge, elle doit présenter un moment dipolaire permanent non nul. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la variation du moment dipolaire de la molécule. Cette variation peut être interprétée en termes de changement d'énergie vibrationnelle sur un mode donné. Il en résulte que seuls les modes de vibration impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sont observés en infrarouge.

La technique FTIR peut être utilisée avec une grande diversité de montages expérimentaux permettant la caractérisation de presque tous les types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

Dans le cas des solides, des pastilles à base de KBr, (1 mg de solide dans 400 mg de KBr) est broyé dans un mortier de manière homogène et ensuite pressé à environ 5 tonnes dans un moule[67].

V.1.3. Analyse thermique thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse en fonction du temps et de la température. L'échantillon, de masse 20 à 40 mg environ, est introduit dans un creuset en platine, lequel est placé sur le plateau d'une balance située dans le four. L'analyse se fait sous air avec une rampe en température de 5 °C / min dans l'intervalle de 25 à 1000 °C.

Ce type d'analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un matériau; on peut suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures.

Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons par la détermination des quantités de masse perdue en fonction de la température.

V.1.4. Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons, et qui permet également de déterminer leur fréquence statistique en fonction de leur taille.

La granulométrie laser permet la mesure de tailles comprises entre quelques dizaines de nanomètres à 1 millimètre.

V.2. La texture du catalyseur

V.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images de surface de la plupart des matériaux solides. Le grossissement peut aller de celui de la loupe (x10) à celui de microscope électronique à transmission fonctionnant à basse énergie (100 keV). Outre sa bonne ampleur de grossissement, la microscopie à balayage a la particularité d'offrir une grande profondeur de champ (plusieurs centaines de micromètres). En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur n'est pas possible.

Le principe du MEB est donné sur la figure V.2

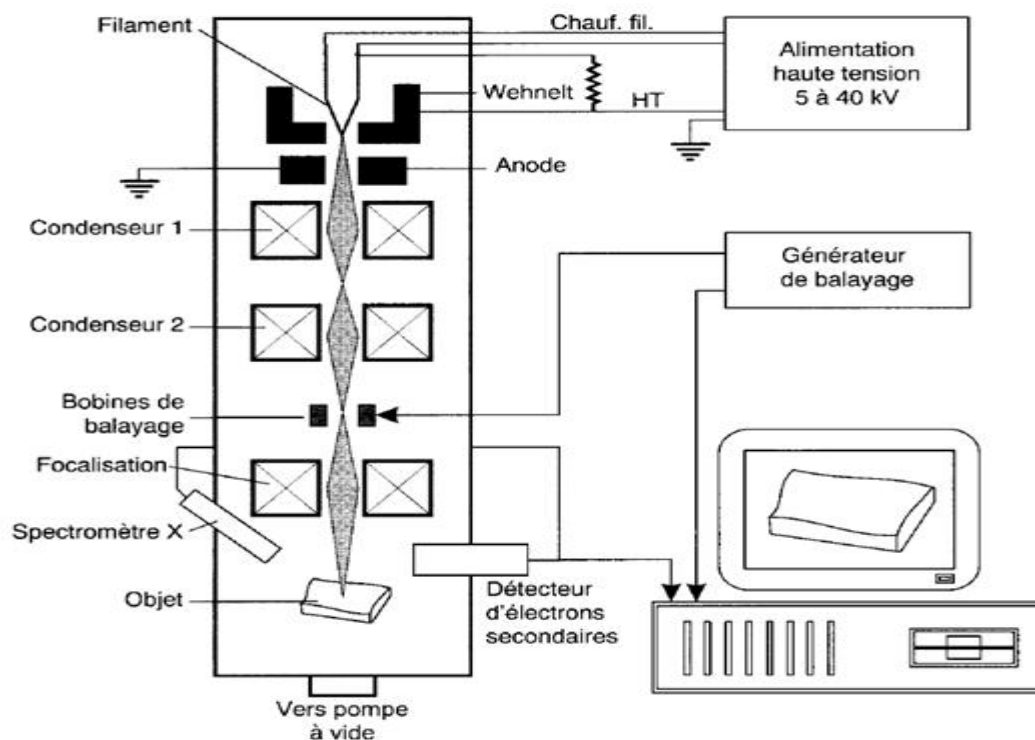


Figure .V.2. Principe du microscope électronique à balayage[68].

V.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est adaptée à l'observation et à la caractérisation d'échantillons très minces, typiquement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour l'imagerie conventionnelle. Pour travailler en haute résolution, l'épaisseur des échantillons ne doit pas excéder quelques dizaines de nanomètres. La préparation des échantillons est donc un problème complexe qui détermine en partie la qualité des observations. Il convient alors de détailler la méthode de préparation de l'échantillon.

La préparation de poudres pour l'observation au microscope électronique en transmission est sans aucun doute le cas le plus facile. Dans la pratique une suspension de poudre est réalisée dans l'eau, la dispersion de cette poudre étant assurée par une agitation ultrasonique, comme il a été montré par E. Bernstein[]. Les particules ainsi mises en suspension sont relativement fines. Une goutte de cette solution est alors déposée sur une grille porte objet en cuivre revêtue d'un film de carbone à trous. Après évaporation de l'eau, l'observation et la caractérisation des poudres est réalisée directement (figure V.3).

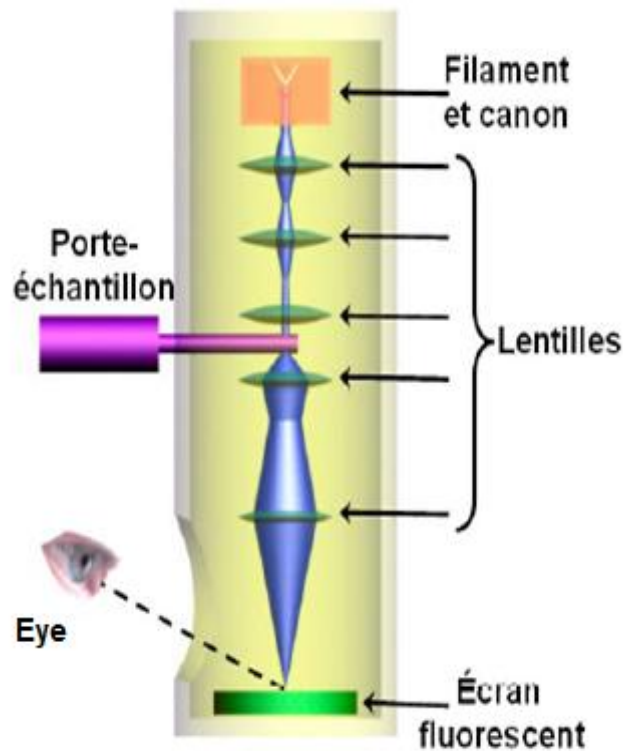


Figure V.3. Principe fonctionnement d'un MET.

V.2.3. Méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller)

La méthode la plus courante pour déterminer l'aire spécifique des catalyseurs est par la méthode de Brunauer Emmet et Teller BET, le principe de la méthode est basé sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz à basse température voisine du point d'ébullition de ce gaz.

Cette mesure utilise le procédé classique d'adsorption en multicouches de gaz à basse température selon une théorie dont l'équation représentative de l'isotherme d'adsorption présente une partie linéaire pour des pressions relativement comprises entre 0,05 et 0,30 (Equation V.1). En effet, l'hétérogénéité de surface se manifeste à des faibles valeurs de pression et les interactions entre molécules adsorbées modifient l'isotherme pour des valeurs plus importantes de pression.

$$\frac{p}{V_A \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V \cdot C} + \frac{C-1}{V \cdot C \cdot P_0} \cdot P \dots \dots \dots V.1$$

où $V_A(\text{cm}^3)$ est le volume adsorbé à la pression P , P_0 est la pression de vapeur saturante

à la température de travail (mmHg), V_m est le volume de la monocouche (cm^3) et C la constante décrivant les interactions adsorbant – adsorbat.

En traçant $\frac{P}{V_A(P_0 - P)}$ en fonction du $\frac{P}{P_0}$, le volume correspondant à la monocouche (V_m).

et la constante BET (C) s'obtiennent par les relations :

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad \text{et} \quad C = \frac{1}{a} \frac{1}{V_m}$$

Avec a = ordonnée à l'origine et b = pente de la droite

La valeur de V_m est directement proportionnelle à la surface spécifique

$$S = \frac{\sigma N V_m}{V_M}$$

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbant

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

V_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

V_M : volume molaire de l'adsorbant.

V.3.L es propriétés électroniques

V.3.1.Spectroscopie de corrélation de photons

La granulométrie par spectroscopie de corrélation de photons est une technique fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules (mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules de solvant sur la surface de la particule). Cette méthode permet de mesurer les dimensions des particules des suspensions colloïdales de 1 nanomètre à quelques micromètres.

La vitesse de déplacement des particules est définie par le coefficient de diffusion translationnel D qui, d'après l'équation de Stokes-Einstein, est lui-même proportionnel au diamètre hydrodynamique de la particule sphérique selon l'équation V.2 :

$$r(H) = \frac{kT}{6\pi\eta D} \dots \dots \dots V.2$$

Où $r(H)$ est le rayon hydrodynamique, D le coefficient de diffusion, η la viscosité du solvant, k la constante de Boltzmann et T la température.

Physiquement, le rayon hydrodynamique représente le cœur de la particule entouré de sa couche de contre-ions (couches de solvation) [3].

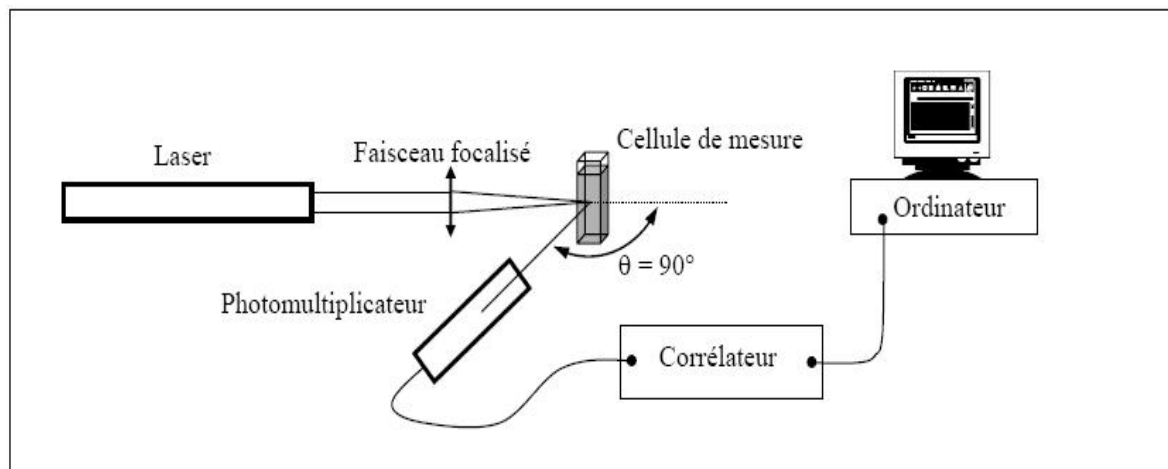


Figure V.4: Représentation schématique du montage optique [3].

V.3.2. Zétabilité

La zétabilité (Annexe V) est une technique permettant de mesurer le potentiel zéta (ξ) des particules en suspension et de caractériser ainsi la stabilité de ces suspensions en fonction des paramètres (pH et concentration en ions). Zétabilité ξ , représente la charge moyenne que les particules acquièrent grâce aux ions qui les entourent en solution. Le potentiel zéta peut être considéré comme un bon indicateur des interactions (répulsions coulombiennes) entre particules et donc de la stabilité colloïdale. Une solution est considérée stable lorsque $|\xi| > 30$ mV. zétabilité dépend de nombreux paramètres tels que la température et diminue lorsque la température augmente, particulièrement lorsque le pH du milieu de dispersion augmente.

- En milieu liquide, les charges de surface sont essentiellement liées à la présence de groupements chimiques (ioniques) ou de surfactants (ioniques adsorbés) à la surface des particules.
- Les charges de surface affectent la distribution ionique au niveau de l'interface particule-solide. Une augmentation de la concentration en contre-ions est observée et conduit à la formation d'une double couche électrique autour de chaque particule.

Cette double couche est composée :

- D'une première couche en surface des nanoparticules composée par les groupements hydroxyles ionisés.

- D'une seconde couche externe constituée de contre-anions compensant partiellement les charges de surface. Elle présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques et par les mouvements thermiques aléatoires.

L'interface entre la première et seconde couche est nommée plan interne d'Helmoltz (IHP) tandis que l'interface entre la seconde couche et la solution est nommée couche externe d'Helmoltz (OHP). C'est au niveau de cette dernière interface que le potentiel zêta sera mesuré. La structure des 2 premières couches restant stable par rapport à la nanoparticule cette interface constituera un plan glissant.

La figure V.5 présente la description qualitative de l'interface oxyde-solution, selon le modèle de Gouy-Chapman, aide à la compréhension du comportement des colloïdes [3].

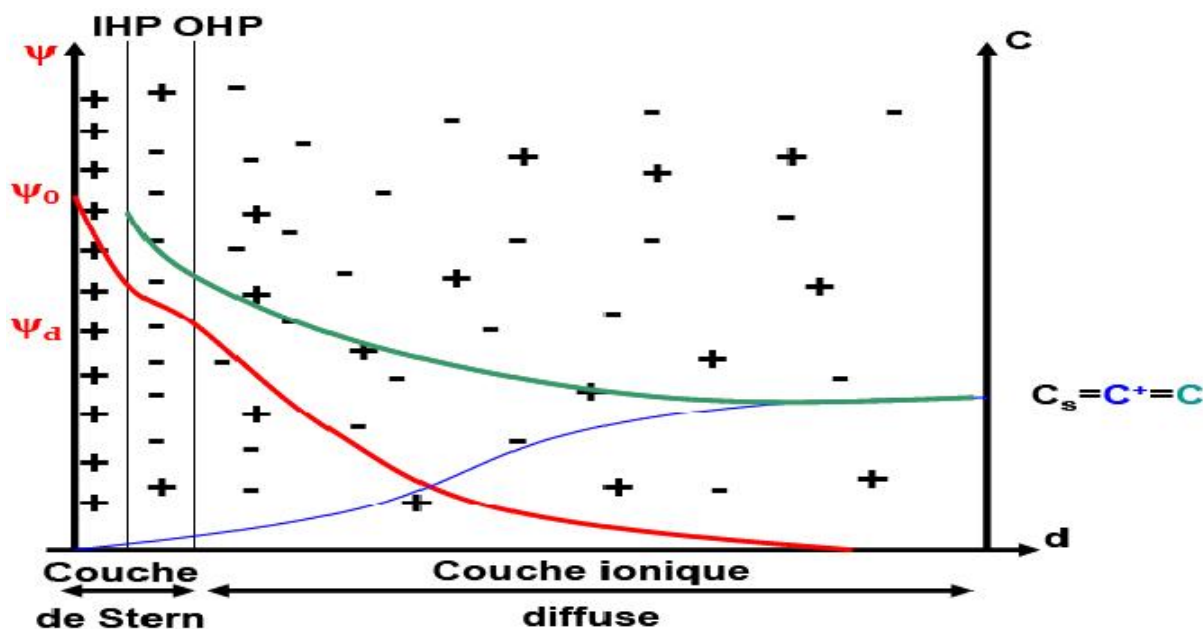


Figure .V.5. Représentation schématique de la variation du potentiel électrique et de la concentration de la distance par rapport à la surface de la nanoparticule suivant le modèle de Gouy-chapman. Ψ_0 représente le potentiel de surface, Ψ_d le potentiel électrostatique au niveau de l'OHP. C^+ , C^- et C_s correspondent respectivement aux concentrations cationiques, anioniques et en électrolyte en solution.

Le tableau suivant résume les méthodes de caractérisation des catalyseurs :

Tableau V.1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs et méthodes de mesure [69].

Propriété	Méthode de mesure
1. Composition chimique élémentaire	Méthodes chimiques classiques Fluorescence X Activation neutronique Spectrométrie d'émission Adsorption atomique Spectrométrie de flamme
2. La nature et la structure des composés chimiques du catalyseur	Diffraction X Diffraction des électrons RPE ; RMN Spectrométries infrarouge et Raman Spectrométries visible et ultra-violette Méthodes magnétiques Analyse thermo-gravimétrique Analyse thermique différentielle Spectroscopie Mossbauer
3. La texture du catalyseur : Texture du support (porosité, aire spécifique, répartition poreuse) Etat de dispersion des agents actifs	Méthodes BET Porosimétrie Chimisorption Diffraction X Microscopie électronique Microscopie électronique à balayage Méthodes magnétiques Méthodes chimiques Micro-sonde électronique
4. La qualité de la surface active	Cinétique de chimisorption Désorption flash Calorimétrie (chaleur d'adsorption) Dosages colorimétriques RPE ; IR...
5. Les propriétés électroniques	RPE Conductivité ; semi-conductivité Travail d'extraction des électrons

Partie expérimentale

Chapitre I
Préparation de catalyseurs
nanosstructurés

Ce chapitre présente une description complète des procédures expérimentales et leur mise en œuvre lors de la préparation.

I.1. Préparation des catalyseurs nanostructurés

La procédure de préparation des catalyseurs influe sur les propriétés chimiques et physiques du catalyseur final. La nature des interactions et le nombre de coordinats entre les différents constituants -support et phase active, dépendent directement du protocole de préparation.

Le travail que nous avons mené au laboratoire consiste à synthétiser différents types de catalyseurs nanostructurés par le procédé sol-gel. Trois séries de catalyseurs ont été préparés à base de molybdène, de cobalt et à base des deux métaux (à partir des solutions des sels précurseurs) au pH = 11,5.

- **Série 1 :** Quatre catalyseurs de la série « 1 » ont été préparés à partir du molybdène (sel précurseur $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$).
- **Série 2:** Quatre catalyseurs de la série « 2 » ont été préparés à partir du cobalt (sel précurseur $\text{Co}(\text{NO}_3)_26\text{H}_2\text{O}$).
- **Série 3 :** Quatre catalyseurs de cette série sont des catalyseurs bimétalliques préparés à base des deux métaux (Mo, Co) de la série 1 et 2.

I.2. Description des étapes de préparation

Pour la préparation de catalyseurs nanostructures les étapes suivantes ont été effectuées:

1. Préparation de sol par la méthode sol-gel
2. Evaporation spontanée
3. Activation
4. Lavage
5. Séchage
6. Calcination

Ces étapes sont représentées sur l'organigramme (figure I.2):

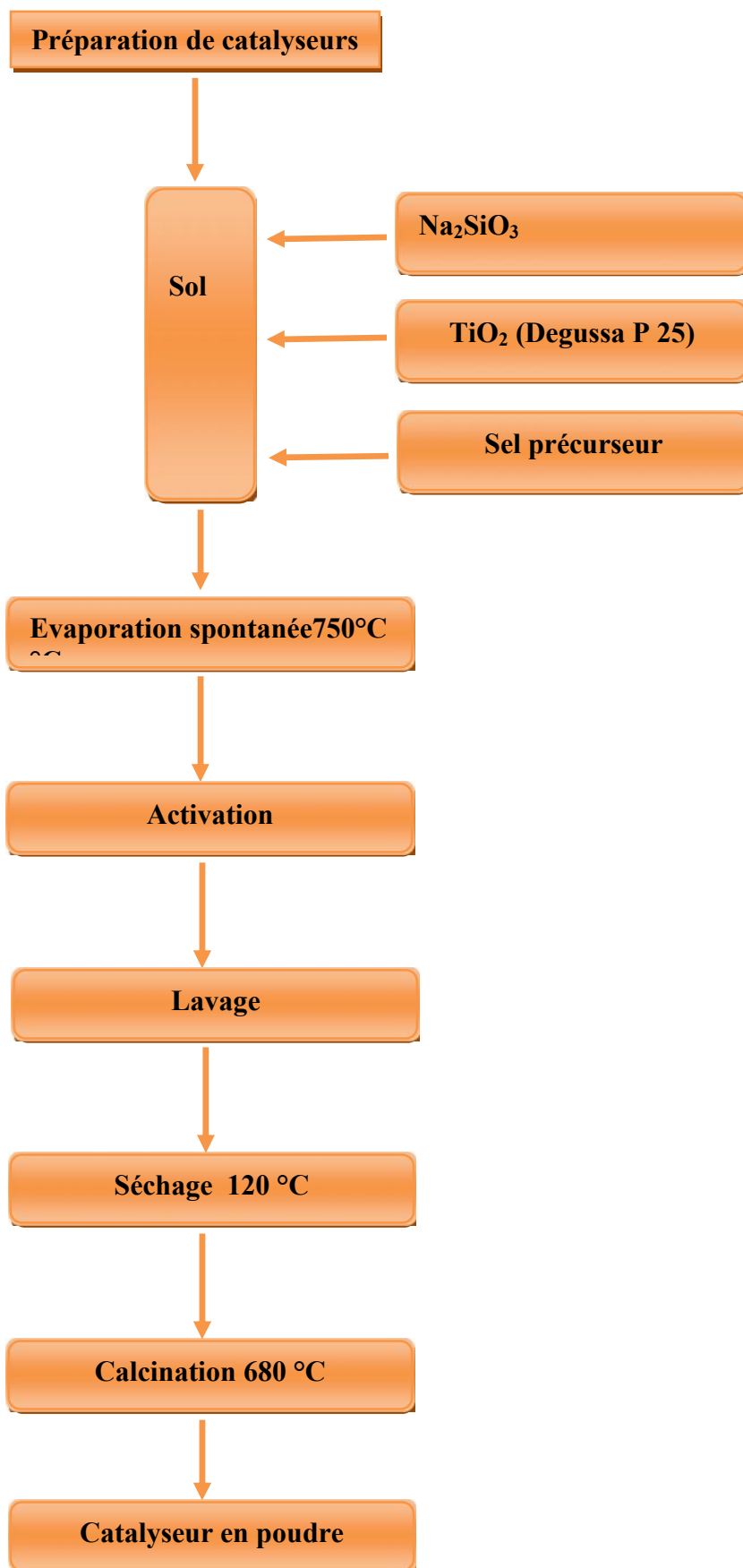


Figure I.1: Etapes de préparation de catalyseurs nanostructurés en poudre.

I.2.1. Préparation des sols

La préparation est menée en milieu basique à pH=11.5, les composés suivants sont mélangés sous agitation intense:

- Solution de silicate de sodium Na_2SiO_3 avec un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2$
- Dioxyde de titane TiO_2 (Degussa P 25)
- Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- nitrate hexahydrate de Cobalt(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Acide chlorhydrique HCl
- NaOH

➤ **les catalyseurs monométalliques et bimétalliques:**

Les quantités volumiques des solutions des sels précurseurs utilisées sont portées dans le (tableau I.1 et I.2):

Tableau I.1: Volumes (ml) des solutions utilisées pour la préparation des catalyseurs monométalliques

Echantillon	1	2	3	4
Volume(Sel de métal) (ml) Sel de métal pH=5,7, C=60 g/l	0	5	10	20
Volume(Na_2SiO_3) (ml) pH=11.8	20	20	20	20
TiO_2 (Degussa P 25) pH < 7	0,1 g TiO_2(Degussa P 25) + 10 ml eau distillée + 3 gouttes HCl	0,1 g TiO_2(Degussa P 25) + 10 ml eau distillée + 3 gouttes HCl	0,1 g TiO_2(Degussa P 25) + 10 ml eau distillée + 3 gouttes HCl	0,1 g TiO_2(Degussa P 25) + 10 ml eau distillée + 3 gouttes HCl

Tableau I.2: Volumes (ml) des solutions utilisées pour la préparation de catalyseurs bimétalliques.

Echantillon	1	2	3	4
Volume (Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) (ml) pH=5,7 C=60 g/l	0	2,5	5	10
Volume ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O) (ml) pH=5,7 C=60 g/l	0	2,5	5	10
Volume (Na ₂ SiO ₃) (ml) pH=11.8	20	20	20	20
TiO₂ (Degussa P 25) pH < 7	0,1 g TiO₂(Degussa P 25) + 10 ml eau distillée + 3 gouttes HCl	0,1 g TiO₂(Degussa P 25) + 10 ml eau distillée + 3 gouttes HCl	0,1 g TiO₂(Degussa P 25) + 10 ml eau distillée + 3 gouttes HCl	0,1 g TiO₂(Degussa P 25) + 10 ml eau distillée + 3 gouttes HCl

I.2.2. Evaporation spontanée

L'évaporation par pulvérisation d'un sol est une technique classique permettant d'obtenir des poudres. C'est également une méthode qui permet de moduler les propriétés texturales des solides ainsi séchés.

Même si la suspension initiale est vaporisée et séchée en utilisant un spray thermique ou une projection à la flamme, la phase de départ peut être formulée soit comme une suspension du solide, aussi appelée sol, contenant les précurseurs nécessaires. Diverses espèces chimiques (surfactants, liants, activateurs, etc) peuvent venir compléter la formulation des solset suspension de base.

Une solution contenant différents constituants à pulvériser en fines gouttelettes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons.

Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de µm de diamètre. Le jet arrive sur la surface chauffée, à une température

suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts de la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits de réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé désiré.

Notre procédé consiste à pulvériser le sol par la méthode spray (en utilise un pistolet à peinture) sur une plaque en quartz chauffée à une température de $650\div 700$ °C. Le schéma simplifié et représenté par la figure I.3.

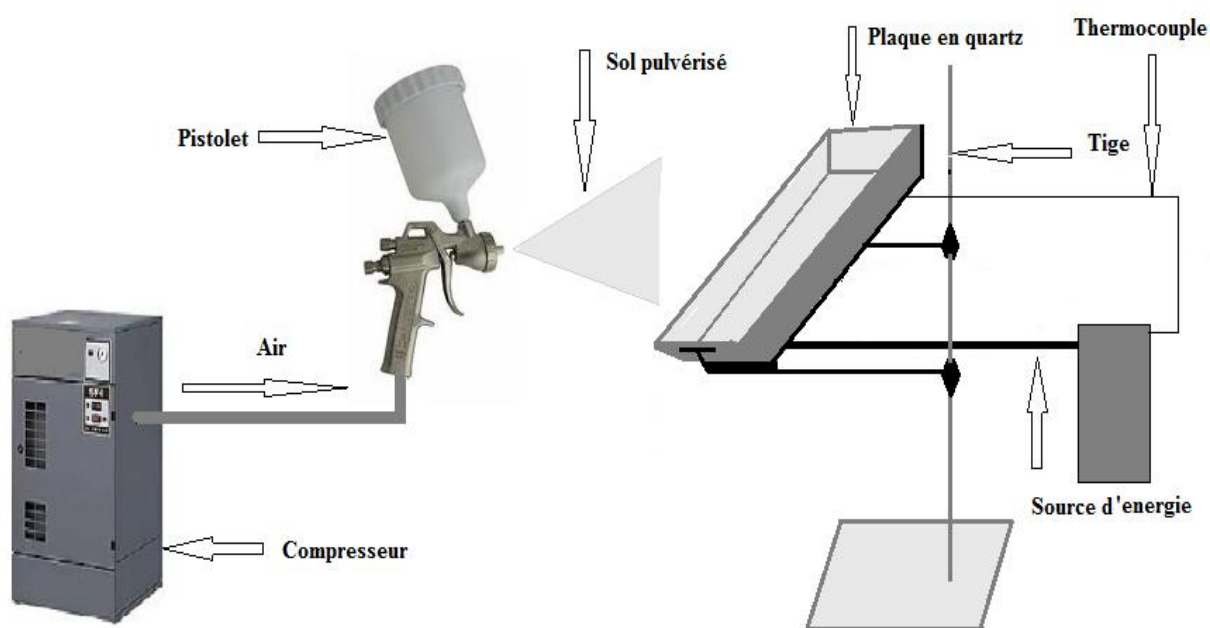


Figure I.2: Etape d'évaporation spontanée de sols.

I.2.3. Activation

Les poudres obtenues sont traitées par une solution de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, l'opération consiste à faire l'échange des cations Na^+ par les ions ammonium. L'activation chimique a été effectuée dans un bain marie à une température comprise entre 60 et 80 °C.

I.2.4. Lavage

Les échantillons élaborés ont été lavés à l'eau distillée à une température de $60 \div 80$ °C. L'élimination totale des ions indésirables SO_4^{2-} a été vérifiée par une solution de BaCl_2 .

I.2.5. Séchage

Dans le but d'obtenir des poudres sèches, on a fait appel à un séchage classique dans une étuve à une température de 110 à 120 °C, pendant 4 heures.

I.2.6. Calcination

La calcination a été effectuée dans un four à moufle classique à une température de l'ordre de 680 °C, pendant 4 heures.

I.3. Composition des catalyseurs

Chaque catalyseur a une composition massique bien déterminée en métaux.

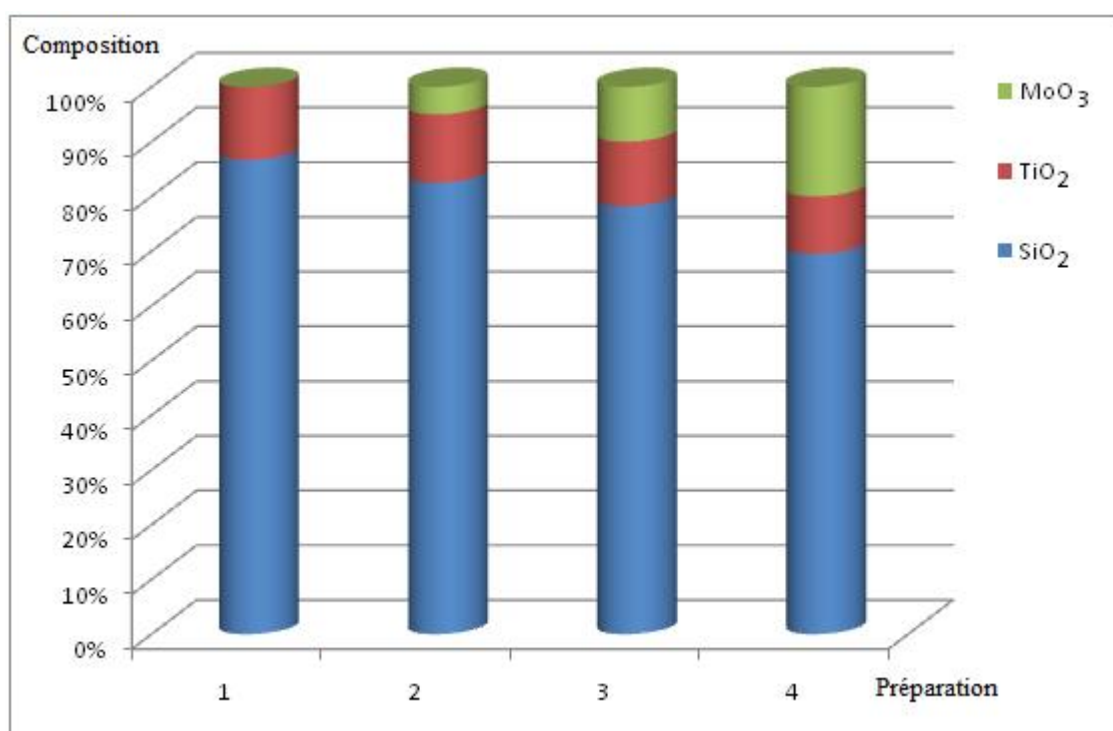


Figure I.3: Composition massique des catalyseurs MoO₃-SiO₂-TiO₂

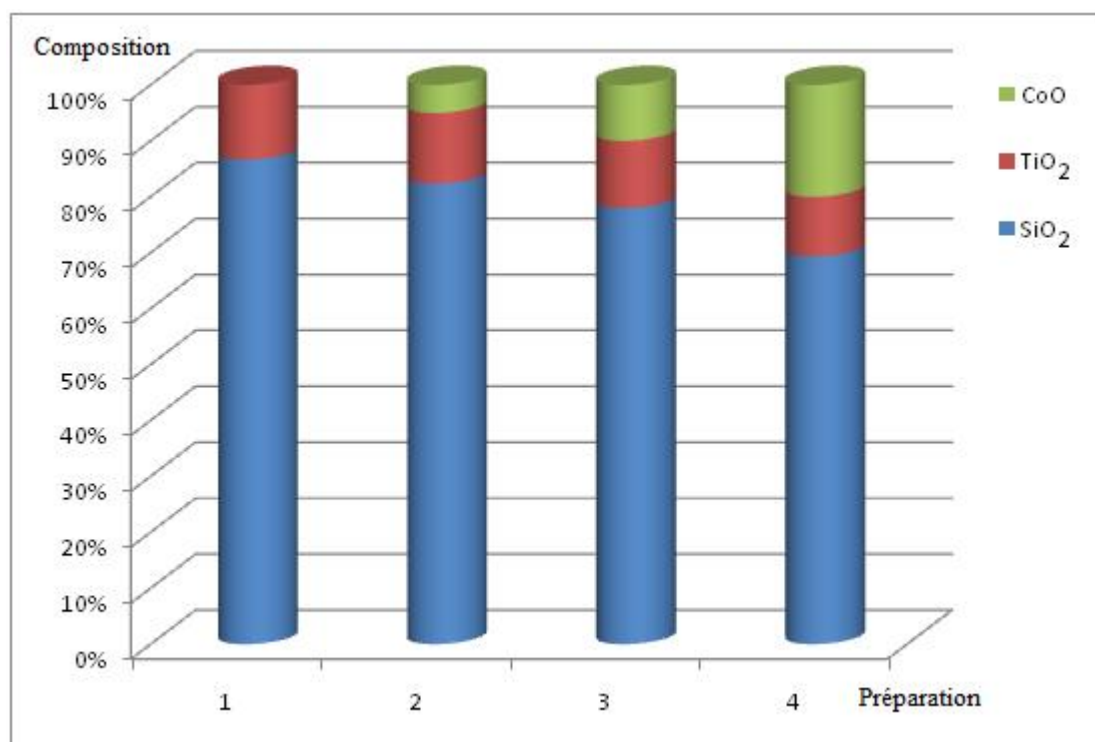


Figure I.4: Composition massique des catalyseurs CoO-SiO₂-TiO₂

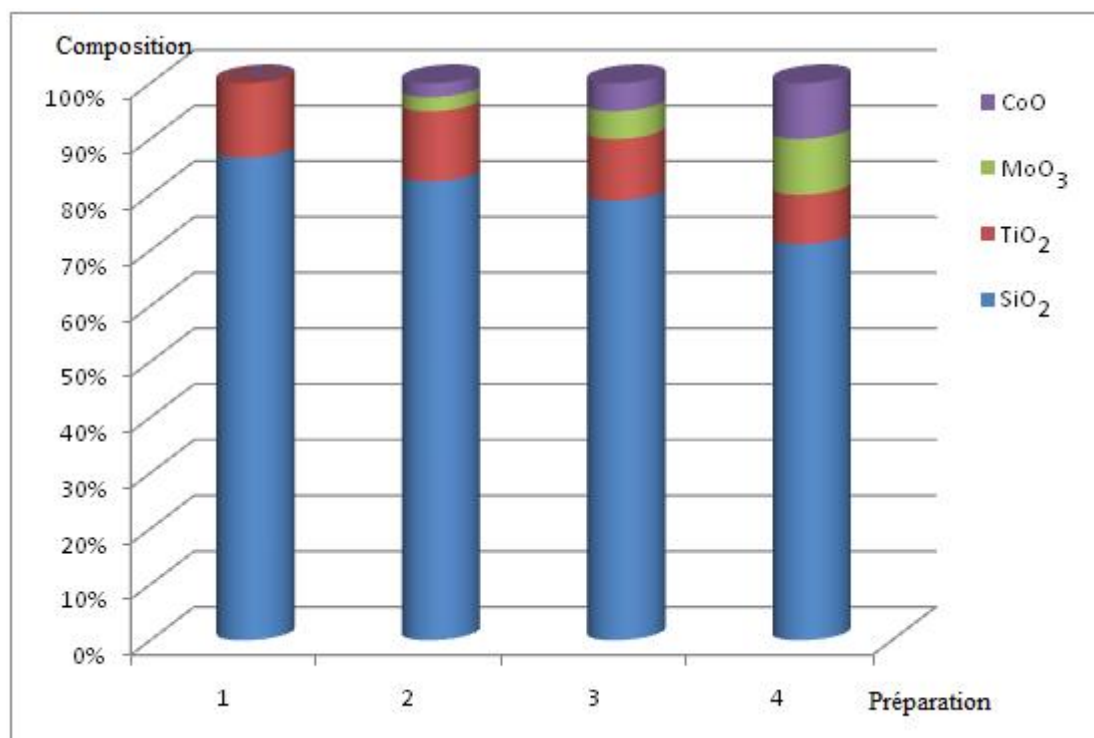


Figure I.5: Composition massique des catalyseurs MoO₃-CoO-SiO₂-TiO₂

Chapitre II
Caractérisation de catalyseurs
nanosstructurés

Introduction

La compréhension des phénomènes régissant les processus chimiques encatalyse et l'interprétation des performances d'un catalyseur, passe par la connaissance la plus exacte possible des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs (aspect, texture et structure). Les méthodes d'étude de ces caractéristiques sont multiples (méthodes physiques et chimiques). Après la synthèse des différents types de catalyseurs, nous avons procédé à leur caractérisation en utilisant différentes techniques d'analyse à savoir :

- La spectroscopie infrarouge,
- La mesure de la surface spécifique,
- La thermogravimétrie (ATG),
- La mesure de l'acidité de surface des catalyseurs,
- La stabilité des suspensions par Zétamétrie,
- La microscopie électronique à transmission.

II. 1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les analyses des catalyseurs nanostructurés ont été réalisées sur un appareil de marque SHIMADZU FTIR-8400 infrarouge, permettant d'enregistrer des spectres de vibration entre 400 et 4000 cm^{-1} . L'appareil est couplé à un microordinateur, utilisant un logiciel pour le dépouillement des résultats.

Les résultats d'analyse ont permis de mettre en évidence les modes de vibrations des liaisons de la structure des catalyseurs préparés. Les spectres IR des échantillons analysés sont représentés par les figures II.1 à II.4. Les bandes caractéristiques sont reportées dans le tableau II.1 :

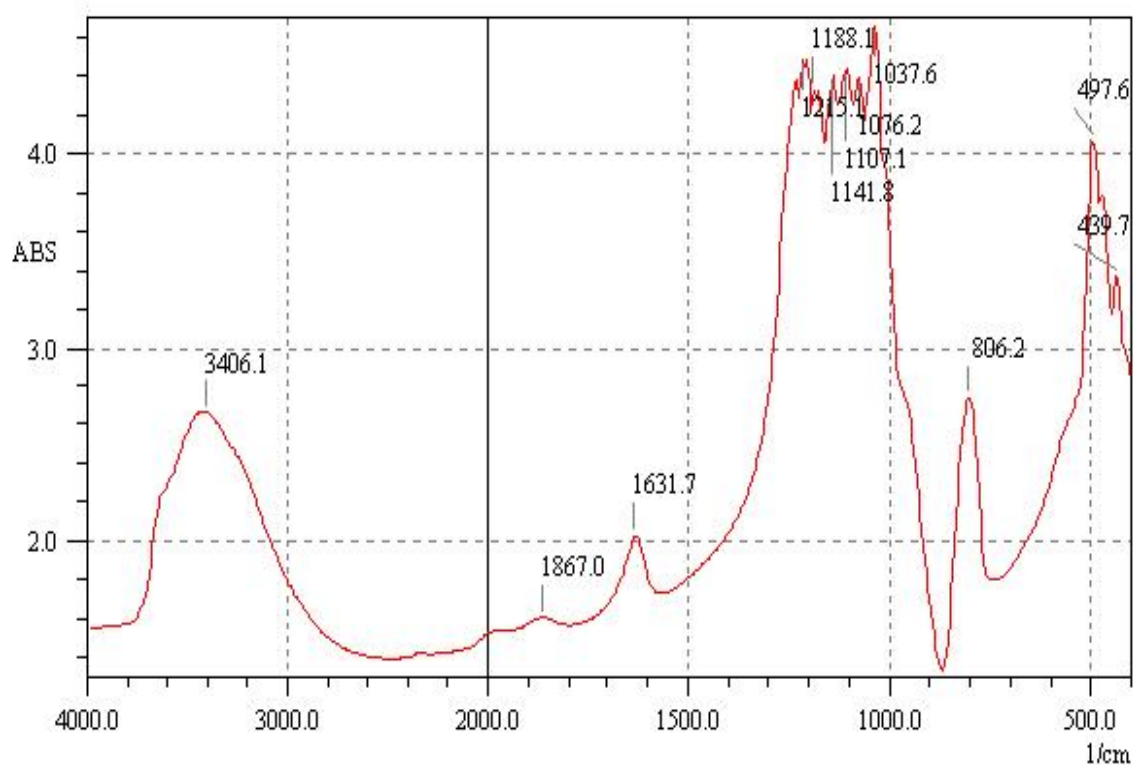


Figure II.1: Spectre FTIR du catalyseur $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

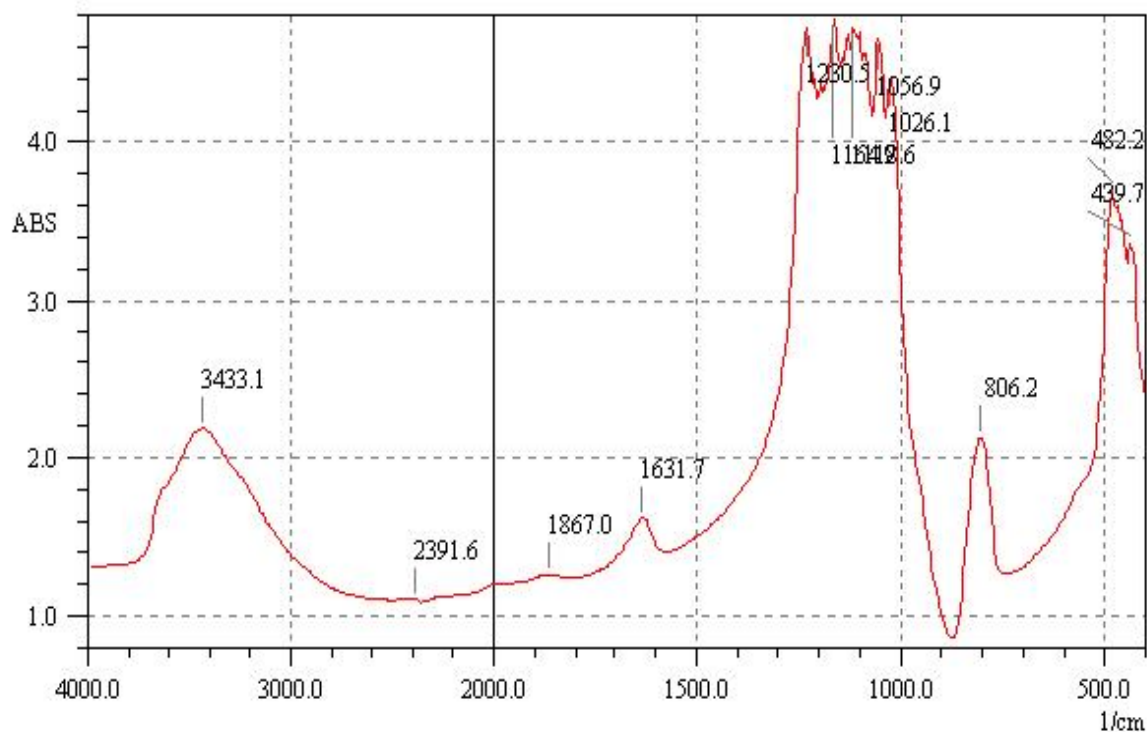


Figure II.2: Spectre FTIR du catalyseur $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$

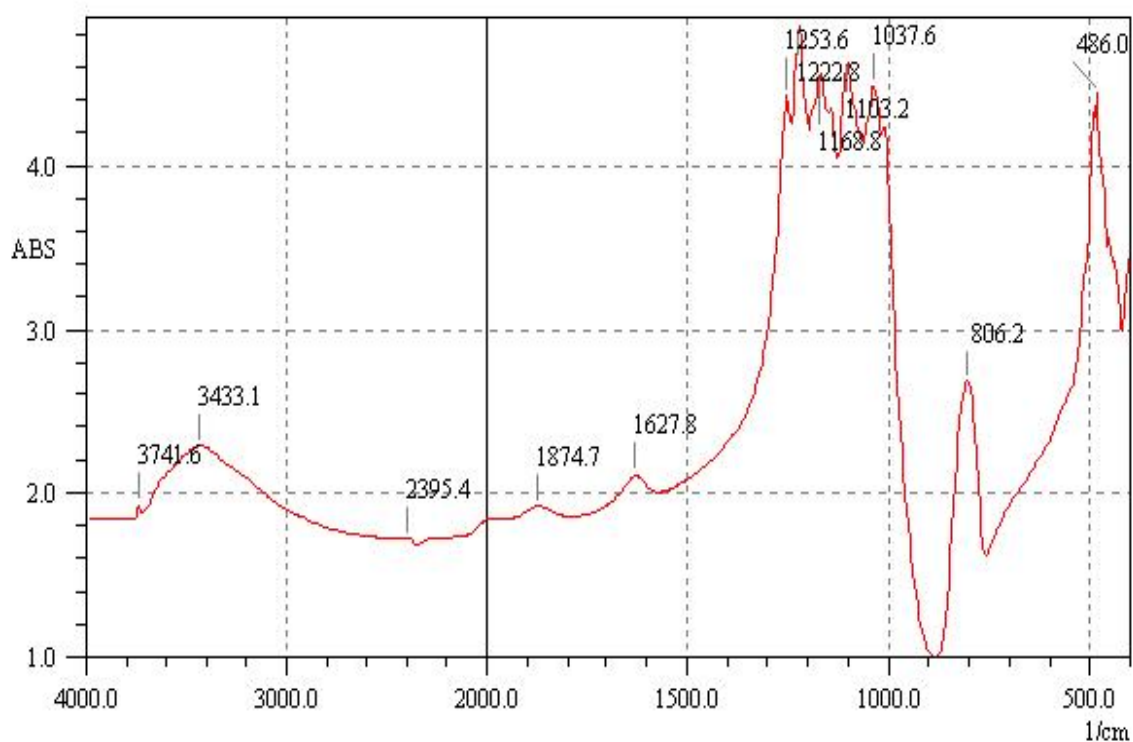


Figure II.3: Spectre FTIR du catalyseur CoO-SiO₂-TiO₂

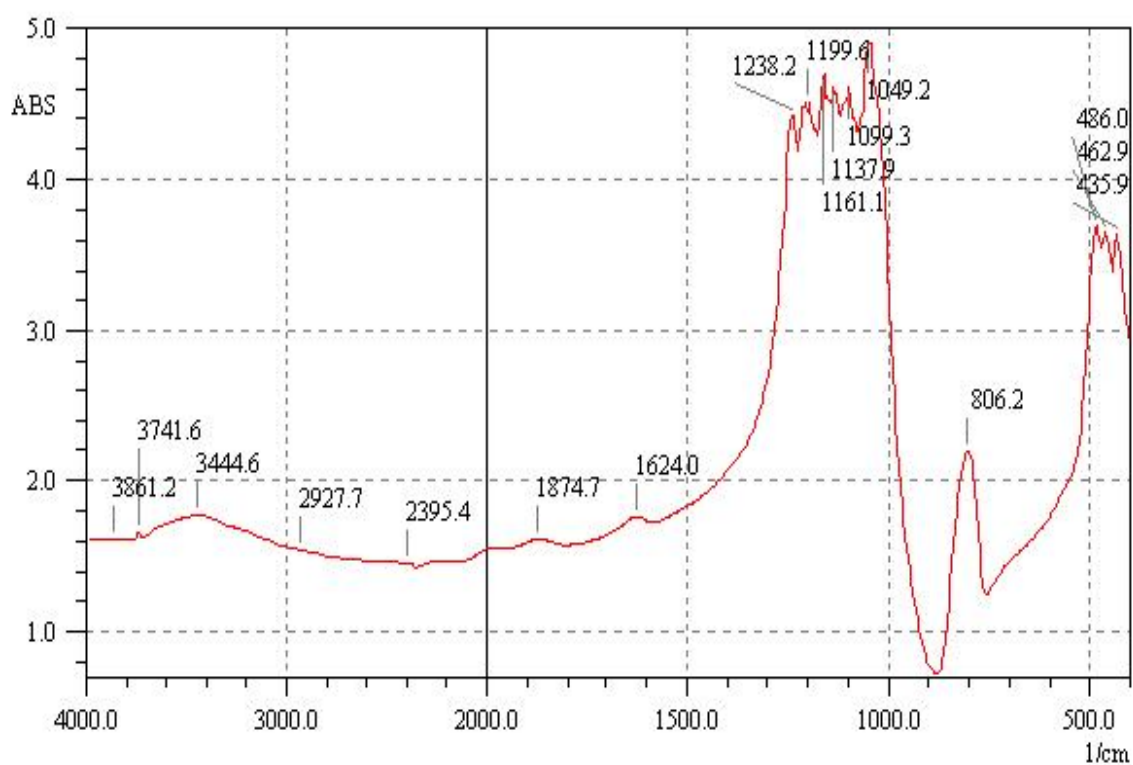


Figure II.4: Spectre FTIR du catalyseur MoO₃-CoO-SiO₂-TiO₂

Les interprétations des bandes caractéristiques obtenues sur les catalyseurs nanostructurés sont portées sur le tableau II.1

Tableau II.1:Bandes d'absorption IR des catalyseurs préparés.

Nombre d'onde ν (cm^{-1})	Types de vibrations
3400 – 3500	large bande qui est attribuée aux groupements hydroxyles O-H[70]
1630 – 1620	Attribuée à la vibration de la molécule d'eau.
1090 -960-800	Dénote l'élongation des liaisons Si-O, Si-OH [71]
800 - 465 cm^{-1} (517)	Caractérise les bandes des Ti-O-Ti [72]
920–1100	Caractérise les bandes des Ti-O-Si, Si-O-Si [73]
500-510	Caractérise les bandes Ti-Oet qui correspond à la phase anatase [74]
550	correspondant à la présence de la phase rutile [74]
500 – 450	Caractérise les bandes des oxydes métalliques[75]
360 -440	Caractérise la bande de MoO ₃ et tout le molybdate[76]

II.2.Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique, le volume et la taille des pores sont des paramètres importants dans la caractérisation des catalyseurs.

Les caractéristiques physiques des catalyseurs préparés ont été déterminées par la méthode BET ; (Annexe III) . Les valeurs numériques sont portées dans le tableau II.2 et les résultats graphiques obtenus sont représentés sur les figures II.5 à II.8.

Tableau II.2. Surfaces spécifiques et volume poreux déterminées par BET

catalyseurs	Surface spécifique (m^2/g)	Volume poreux (cc/g)	Surface spécifique Micropore (m^2/g)	Surface spécifique externe (m^2/g)
SiO ₂ -TiO ₂	143.082	0.6105	49.516	93.566
5%MoO ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	41.812	0.1502	27.961	13.851
5%CoO-SiO ₂ -TiO ₂	54.397	0.2059	21.569	32.827
5%(MoO ₃ -CoO)-SiO ₂ -TiO ₂	53.513	0.1261	15.513	38.000

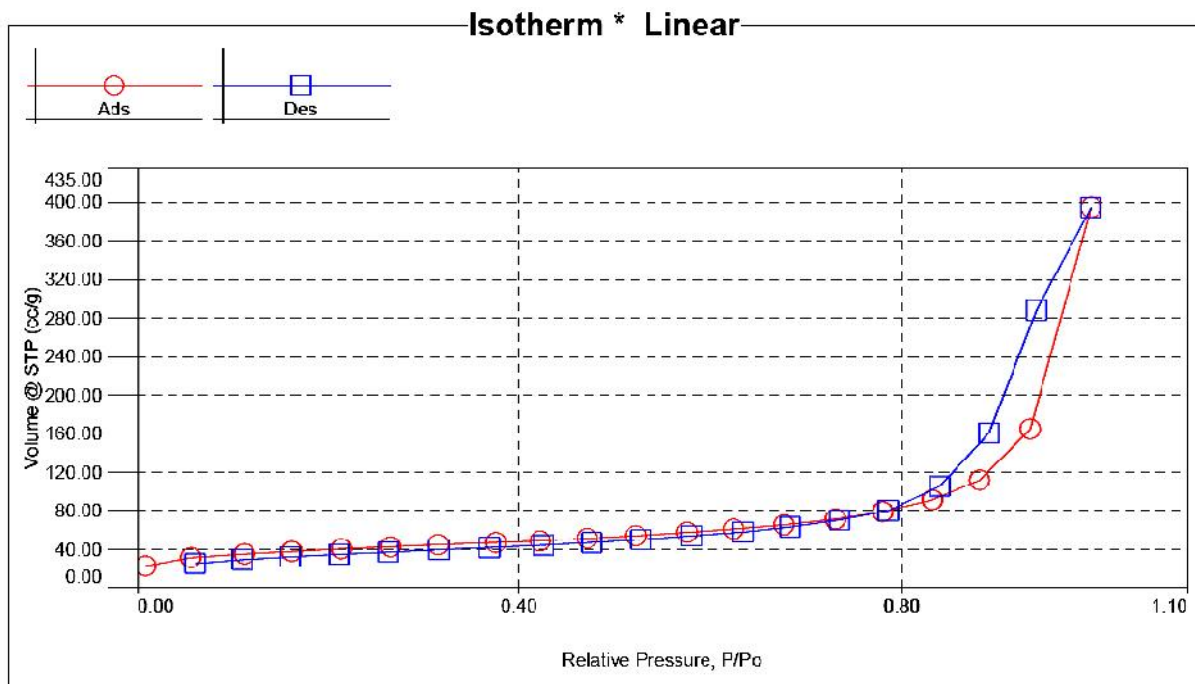


Figure II.5: Isotherme d'adsorption de l'azote sur SiO₂-TiO₂.

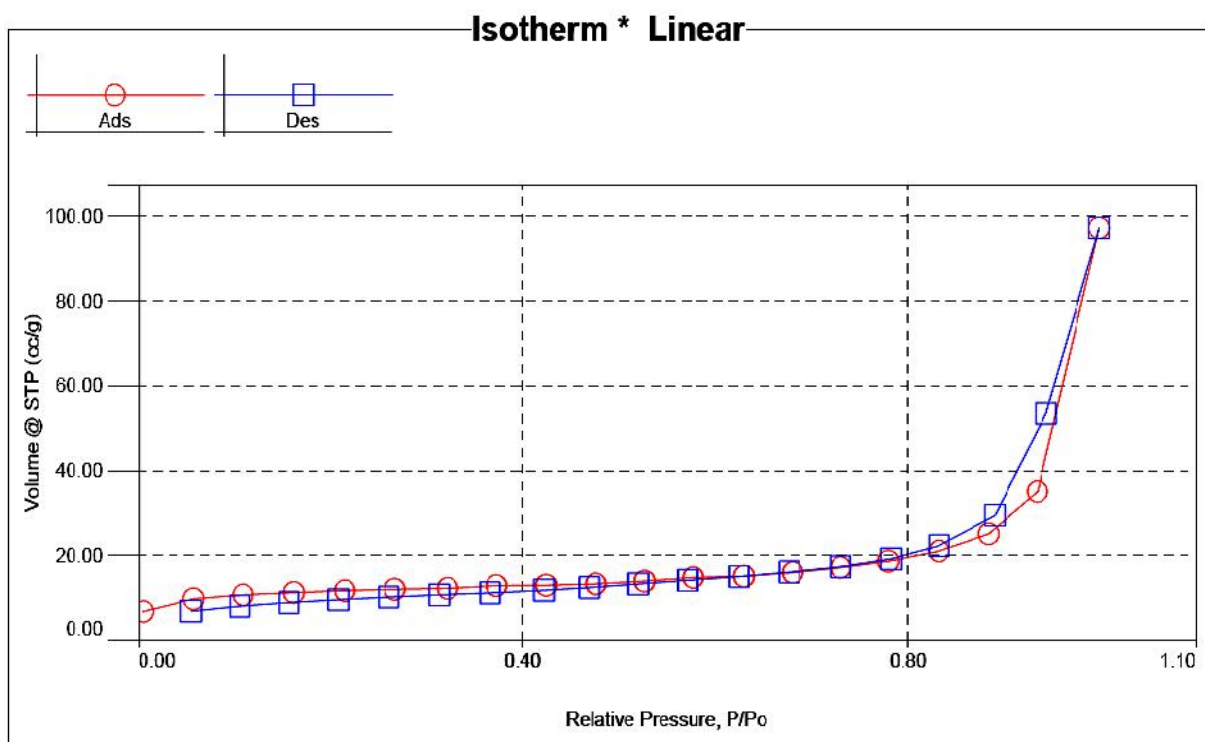


Figure II.6: Isotherme d'adsorption de l'azote sur (5%MoO₃)-SiO₂-TiO₂.

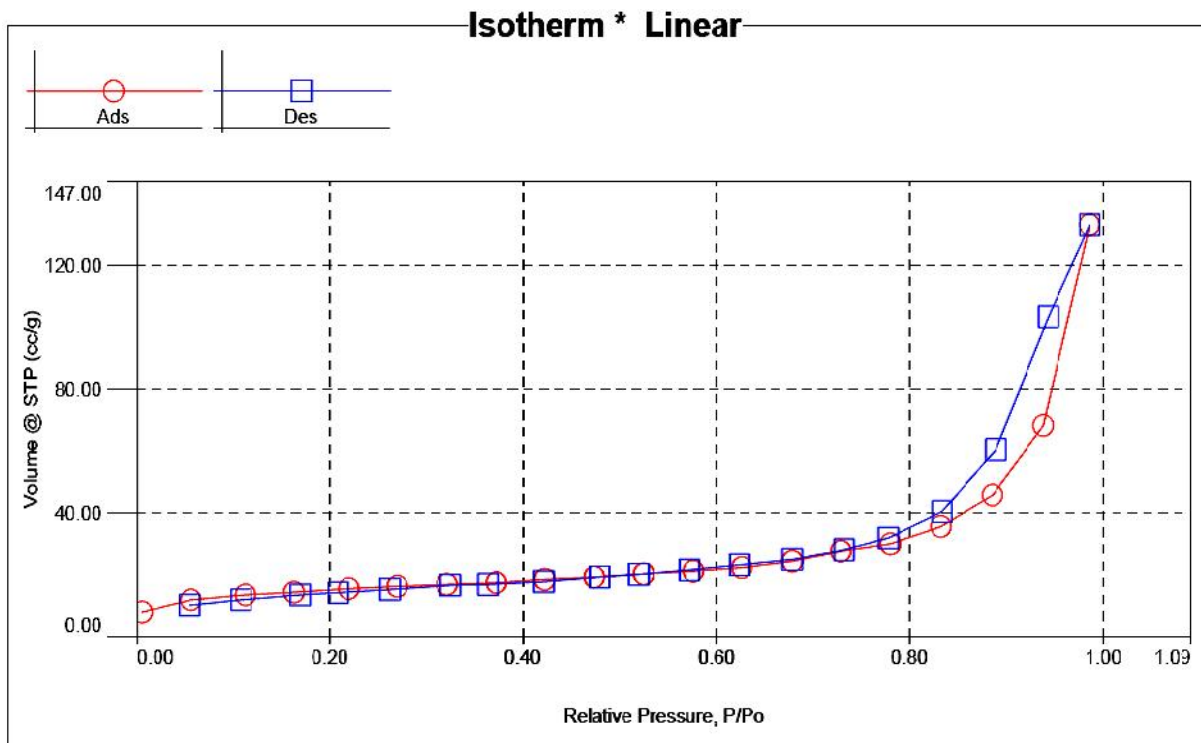


Figure II.7: Isotherme d'adsorption de l'azote sur(5%CoO)-SiO₂-TiO₂.

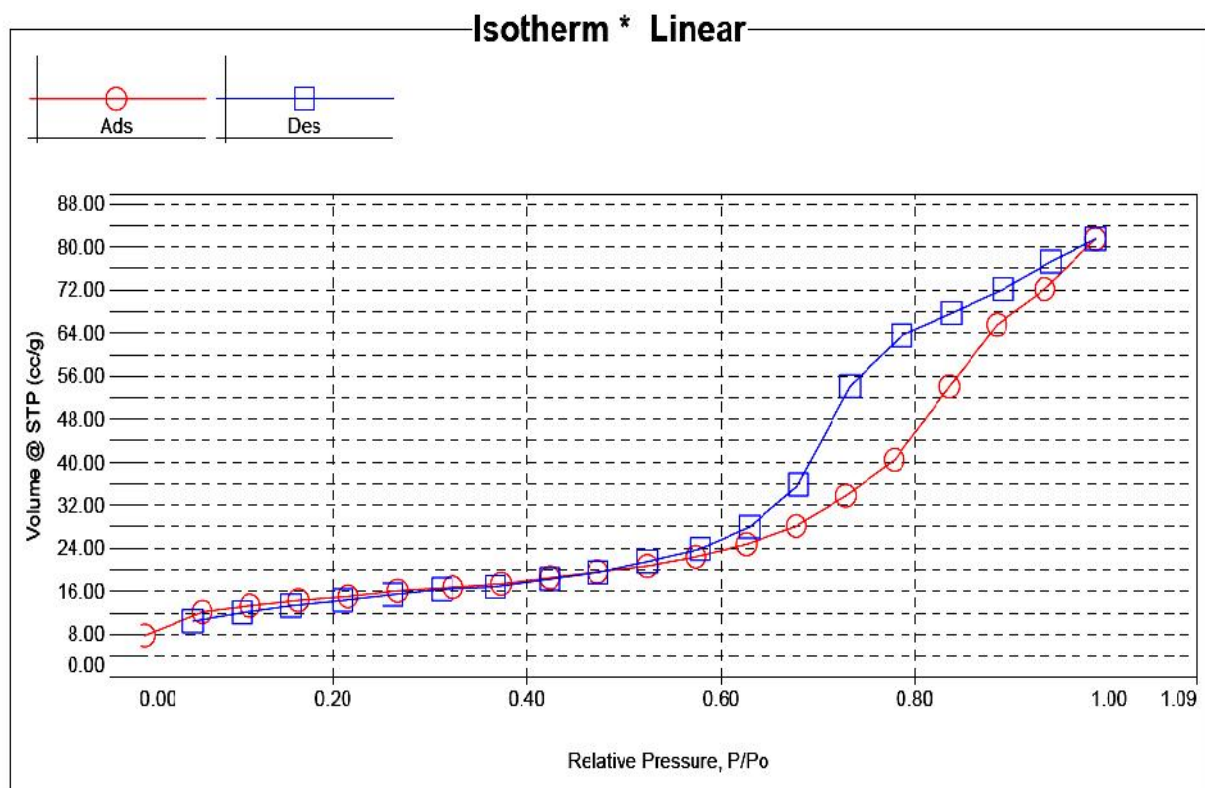


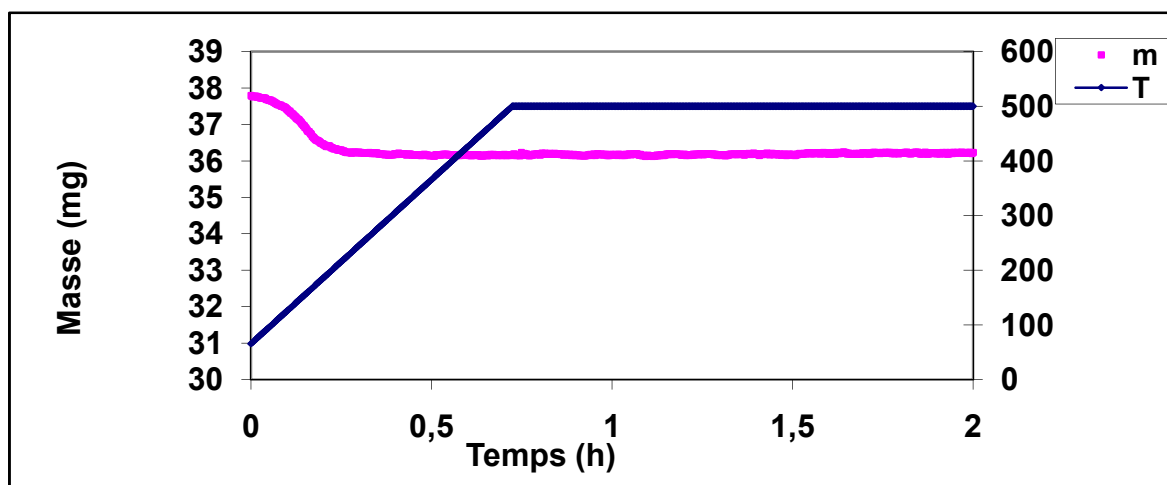
Figure II.8: Isotherme d'adsorption de l'azote sur 5%(MoO₃-CoO)-SiO₂-TiO₂.

❖ Interprétation des résultats

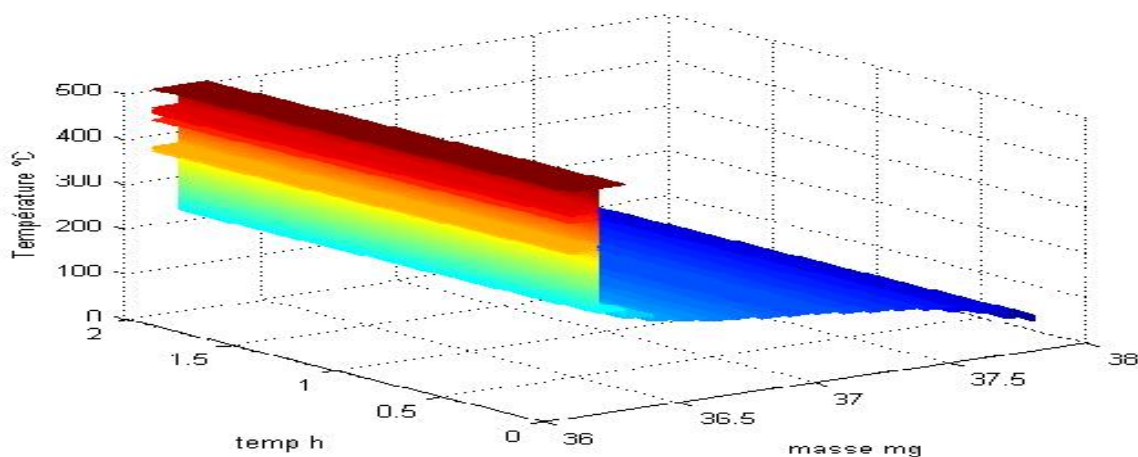
D'après les résultats de la BET, on constate l'absence des macropores et des mésopores pour les catalyseurs préparés. Ceci est justifié en considérant que la somme de surface spécifique micropore et surface spécifique externe en (m^2/g) est presque égale à la surface spécifique globale du catalyseur.

II.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La mesure de la perte de masse d'un échantillon sous forme de film (~38mg) soumis à un cycle de température de 30 à 600°C (10°C/min) est conduite sous atmosphère inerte d'azote sur une TGA7 (Perkin-Elmer). De plus, la température de dégradation des films nanostructurés a été mesurée à partir des courbes thermogravimétriques.



-A- deux dimension



-B- trois dimension

Figure II.9. A et B thermogramme ATG du catalyseur (5%MoO₃)-SiO₂-TiO₂

❖ Interprétation des résultats thermogravimétriques

Pour 5% de perte de masse observée après 500°C sur nos catalyseurs, représentée sur les figures A et B, ces résultats sont analogues à ceux obtenus par plusieurs auteurs (Ek et al.[77], Peussa et al.[78], de Farias et al.[79], dont les études ont permis de déterminer les taux d'hydroxyles à la surface des particules de silice. En effet, grâce à cette méthode, on peut suivre la perte de masse des particules de silice en fonction de la température. Cette perte de masse est attribuée à deux phénomènes :

- l'évacuation de l'eau adsorbée en surface par augmentation de la température jusqu'à 150 à 200°C selon les auteurs,
- la condensation des silanols de surface, donnant lieu au dégagement d'une molécule d'eau pour le départ de deux - OH (Figure II.10) [80].

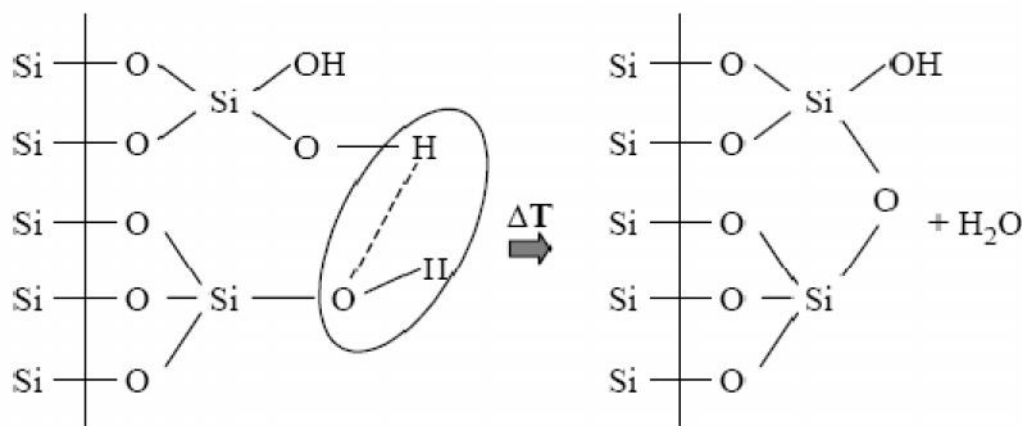


Figure II.10.Déshydroxylation thermique d'une silice

II. 4. Mesure de l'acidité des catalyseurs

L'acidité des catalyseurs préparés a été déterminée par titrage potentiométrique ; les préparatifs sont portés dans l' (Annexe I).

Les résultats obtenus sont reportés dans les figures II.11 à II.13 et dans les tableaux II.3, à II.5. (Annexe I)

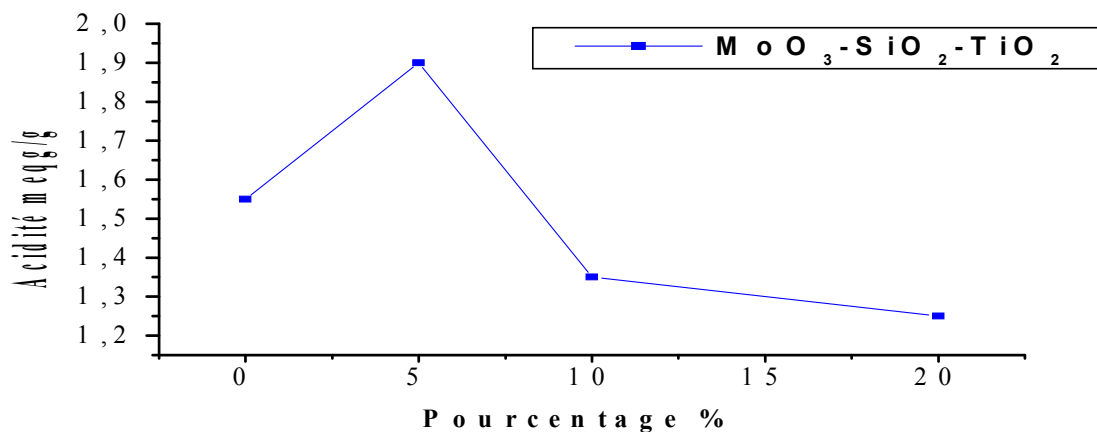


Figure II.11: Acidité des catalyseurs (X%MoO₃)-SiO₂-TiO₂

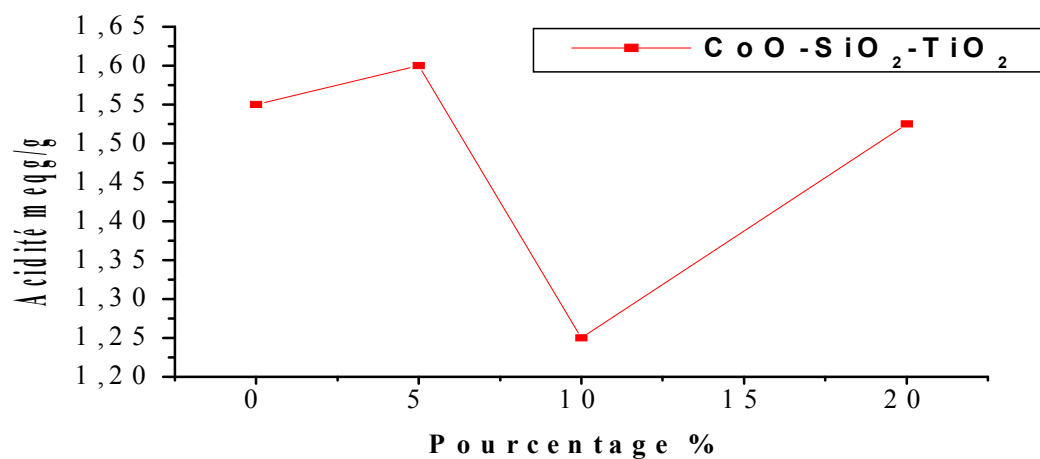


Figure II.12:Acidité des catalyseurs (X%CoO)-SiO₂-TiO₂

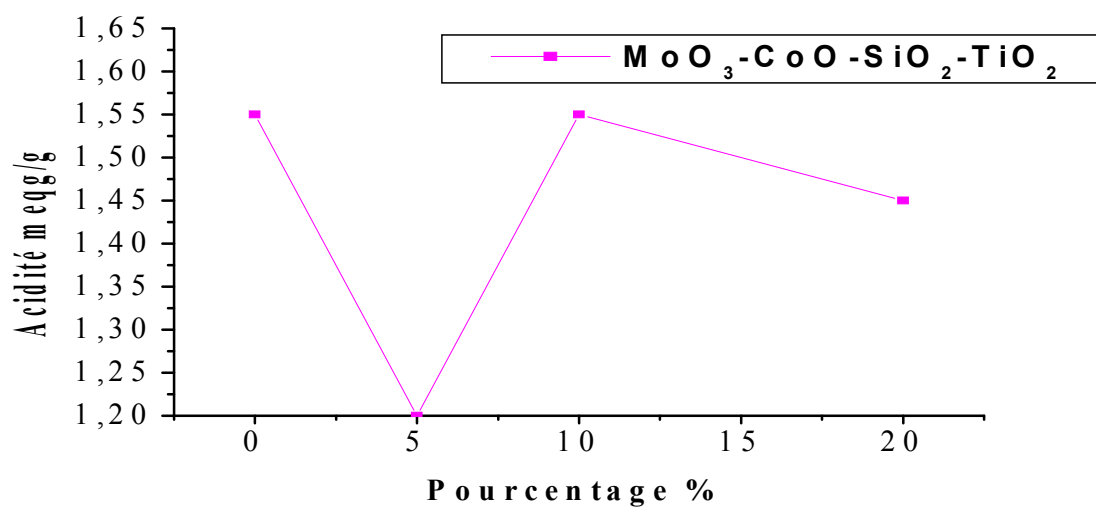


Figure II.13:Acidité des catalyseurs [X%(MoO₃-CoO)]-SiO₂-TiO₂

❖ Interprétation des résultats

Castellan et al ont étudié le système (Mo–Si) sur une large gamme de concentrations du molybdène en utilisant une combinaison de méthodes physico-chimiques comme :La DRX, la spectroscopie optique, la microscopie de l'électron, etc. Ce travail a été mené sur les oxydes contenant entre 1 et 20 % de Mo, en considérant que le molybdène est présent à la surface du catalyseur comme une source d'acidité[76].

Les résultats obtenus ont montré une amélioration de l'acidité des catalyseurs promus à 5% en oxyde de métaux (Mo et Co). On remarque, que l'acidité des catalyseurs nanostructurés diminue pour les taux en métaux supérieurs à 5%. Les catalyseurs qui contiennent les éléments (Mo et Co), ont montré une diminution de l'acidité et par conséquent leur comportement mutuel n'a pas présenté de synergie. L'absence de synergie entre ces éléments est due probablement à leurs propriétés chimiques. La cause principale qui peut expliquer cette diminution est la neutralisation des charges et la formation probable des oxydes mixtes neutres, et par conséquent ceci influe sur le nombre de sites acides des catalyseurs préparés.

II.5.Stabilité de solution en suspension par zétamétrie

Au cours de la préparation des sols, il faut connaître la durée de la stabilité de la solution en suspension, dépend de la nature des particules chargées en solution. Pour montrer cet effet sur la stabilité on a procédé à la mesure du zétopotential (mesures Zétamétriques). L'appareil utilisé est un zétamètre « Zétasizer-Malvern » (figure II.14). L'échantillon est injecté dans une cellule à l'aide d'une seringue, la vitesse de migration des particules est mesurée en analysant le déplacement en fréquence des rayons laser diffusés. A partir de l'interférence de fréquence entre la lumière diffusée par les particules, décalée en fréquence, et un faisceau de référence de fréquence fixe proche de la fréquence de la lumière incidente arrivant sur les particules.



Figure II.14:Zétamètre du type Zétasizer de Malvern.

A partir de la vitesse des particules, et connaissant la valeur du champ électrique imposé, le logiciel calcule la mobilité des particules ainsi que le potentiel zêta grâce à la formule de Smoluchowski. L'appareil mesure également la conductivité de la solution, qui permet d'ajuster l'intensité du courant électrique appliquée.

Le Zêtasizer de Malvern instruments emploie la micro électrophorèse ; un champ électrique d'intensité connue est appliqué, ce qui provoque le déplacement des particules dans une zone éclairée constituée par le croisement de deux faisceaux laser. Le croisement des faisceaux crée une zone d'interférence dans laquelle les particules diffusent de la lumière. L'intensité de cette lumière diffusée varie en fonction d'une fréquence proportionnelle à la vitesse de déplacement des particules voir (Annexe V) [81].

Les résultats obtenus par Zêtamètre des sols sont représentés dans les figures II.15 à II.24 et les valeurs numériques voir (Annexe V) :

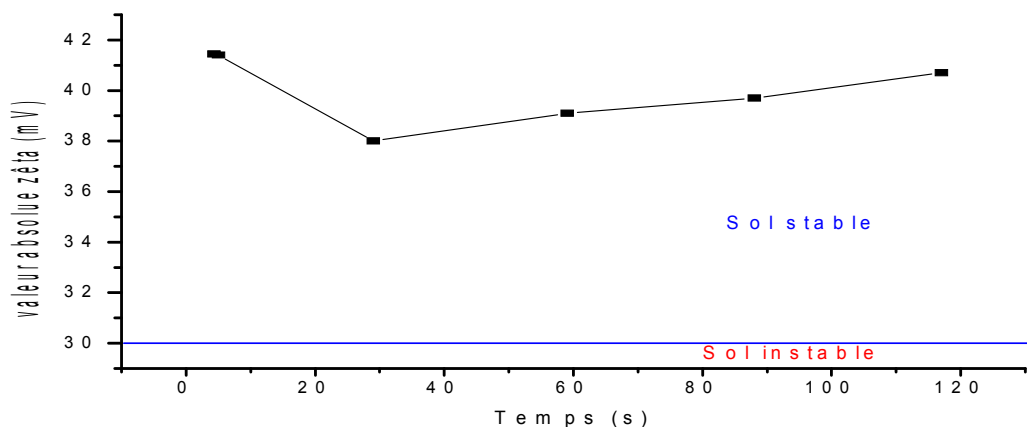


Figure II.15: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol SiO₂-TiO₂

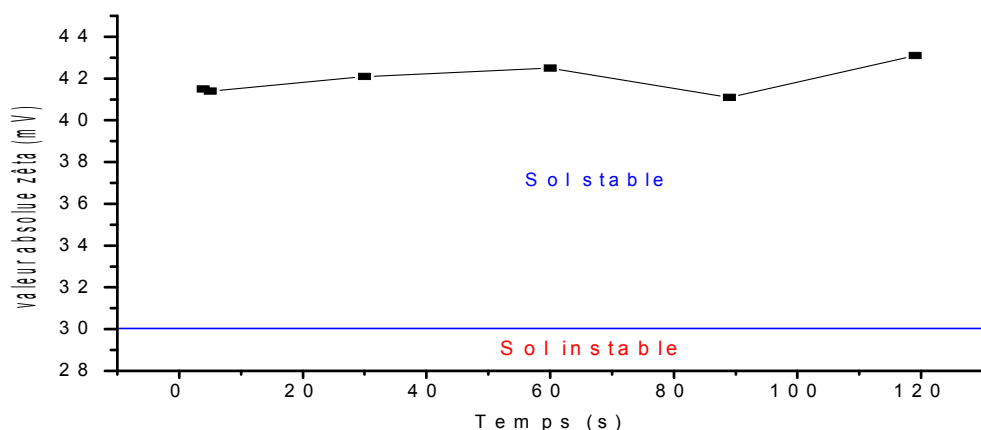


Figure II.16: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 5% de MoO₃

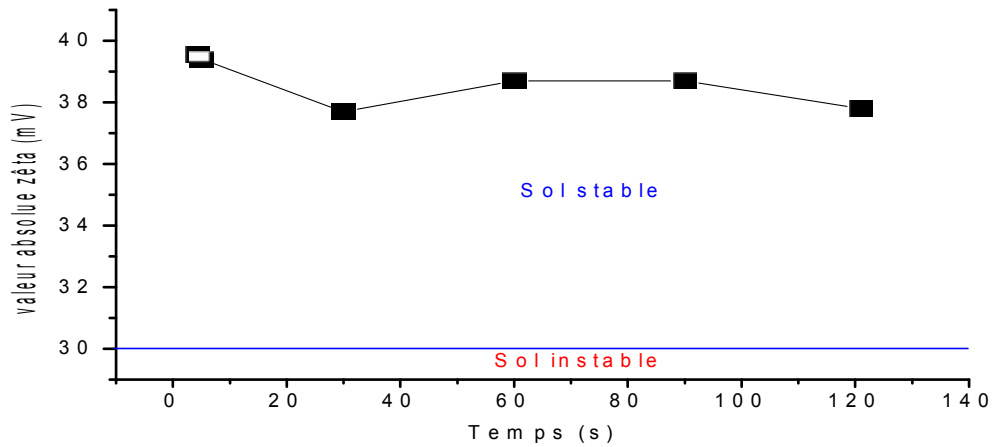


Figure II.17: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol CoO-SiO₂-TiO₂ pour 5% du CoO

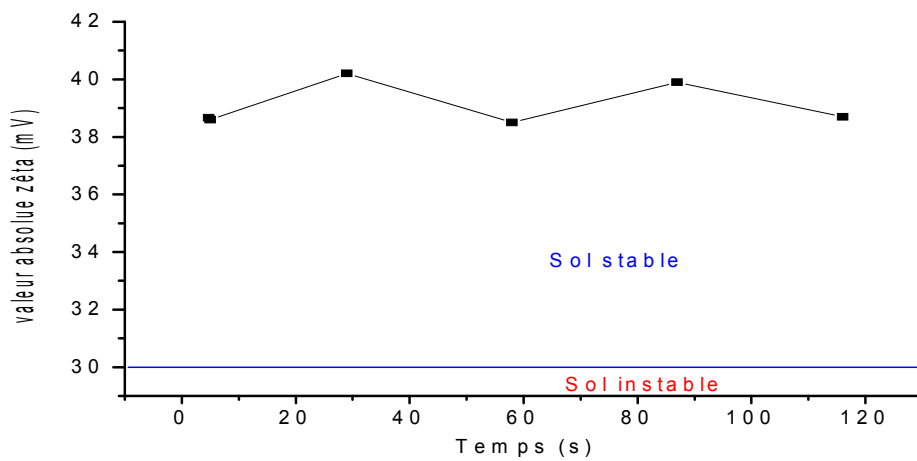


Figure II.18: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol CoO-MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 5% du MoO₃ et 5% du CoO

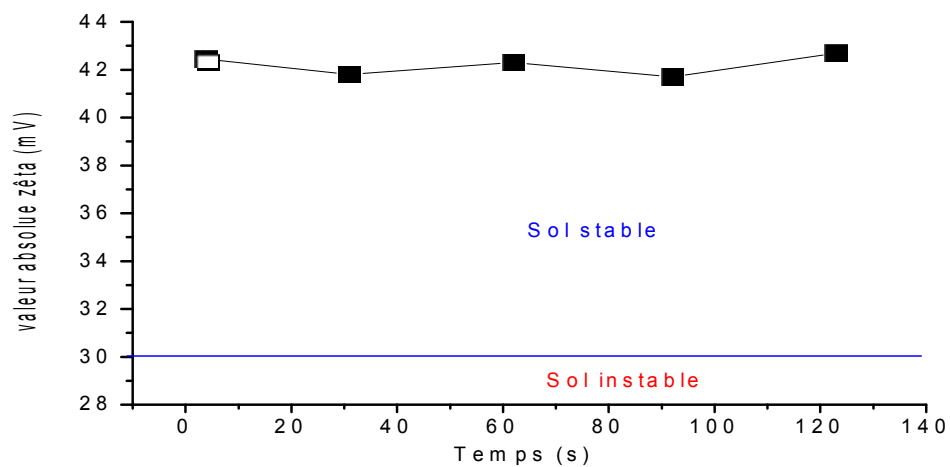


Figure II.19: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 10% du MoO₃

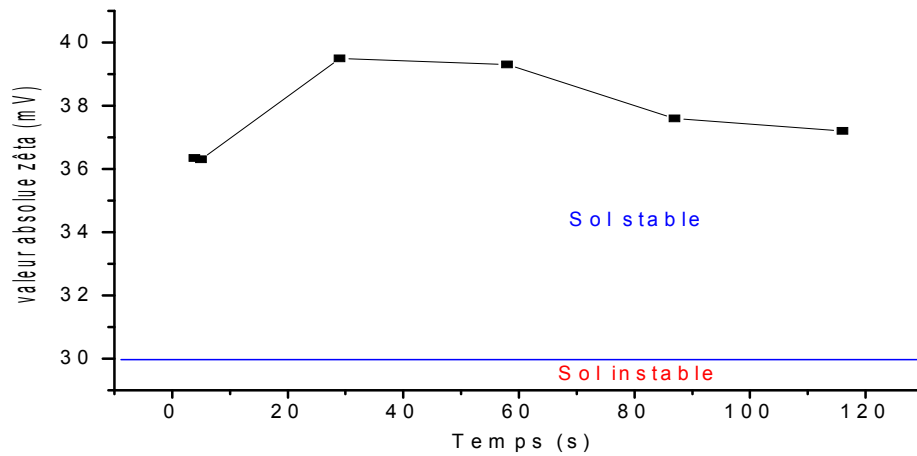


Figure II.20: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol CoO-SiO₂-TiO₂ pour 10% du CoO

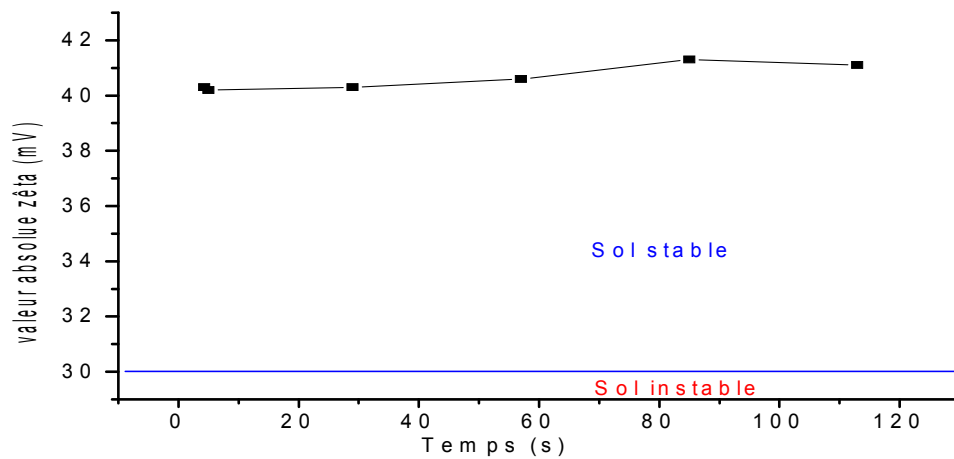


Figure II.21: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol CoO-MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 10% du MoO₃ et 10% du CoO

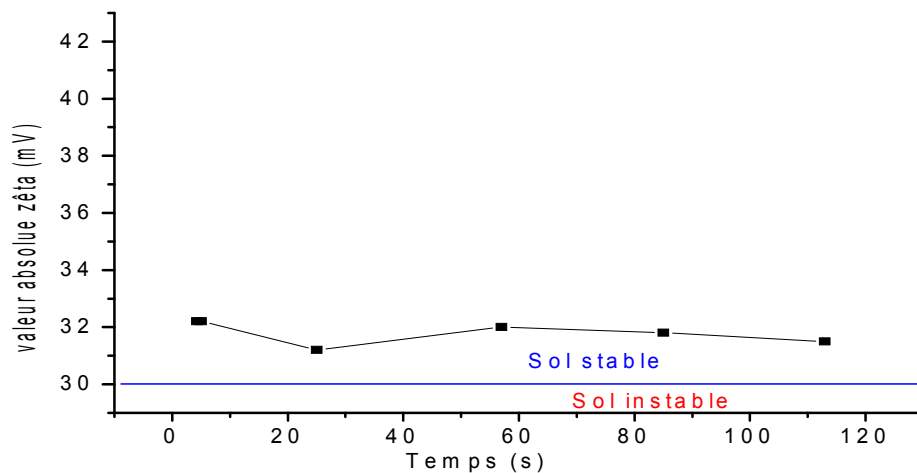


Figure II.22: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 20% du MoO₃

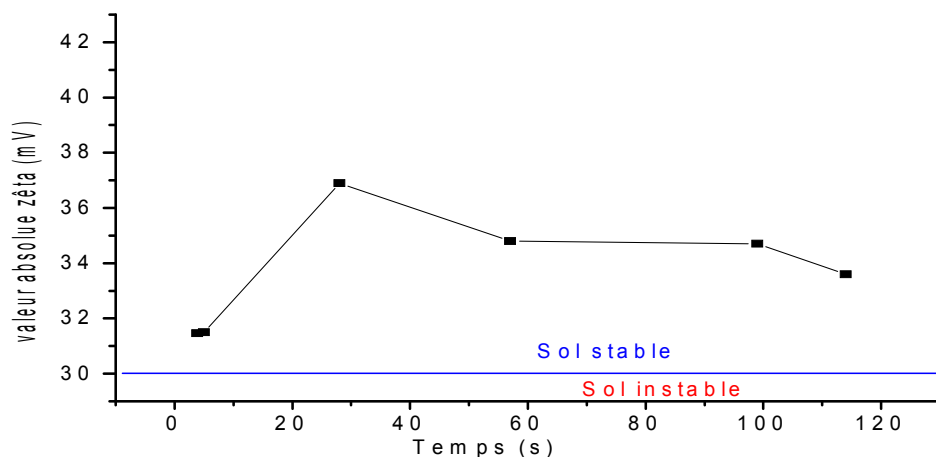


Figure II.23: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol CoO-SiO₂-TiO₂ pour 20% du CoO

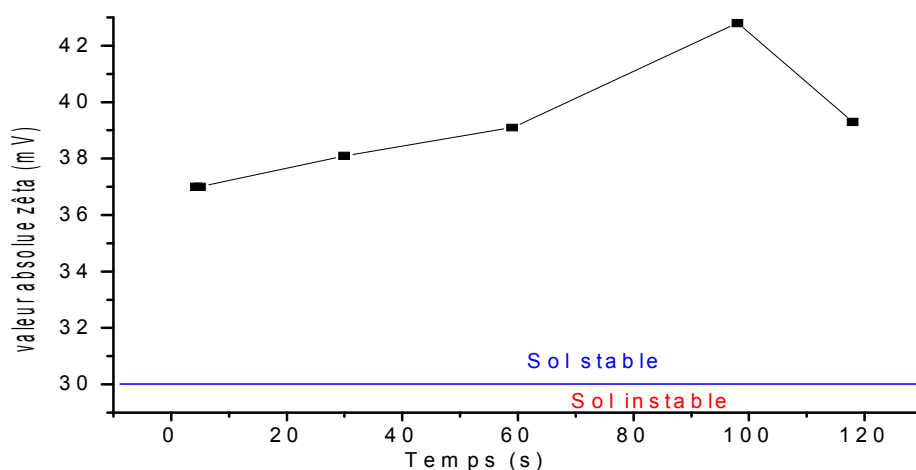


Figure II.24: Variation des zêtas en fonction de temps de séjour dans le sol CoO-MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 20% du MoO₃ et 20% du CoO

❖ Interprétation des résultats obtenus par zétamétrie

La zétamétrie est une technique permettant de mesurer le potentiel zêta des particules en suspension. Le potentiel zêta peut être considéré comme un bon indicateur des interactions (répulsions coulombiennes) entre particules. Par conséquent, il reflète parfaitement la stabilité colloïdale des sols. Un sol est considéré stable si son $\xi > |30|$ mV.

Le potentiel zêta des solutions colloïdales préparées ont montré des valeurs nettement supérieures à la valeur $|30|$ mV. Pour éviter la coagulation, il faut avoir un sol stable dans le temps, ceci permet d'éviter le bouchage des injecteurs (buses) et donner le temps nécessaire à la préparation des différentes poudres nanostructurées.

II.6. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme des phases solides et l'homogénéité des échantillons.

Les figures (II.25 à II.28) représentent les images obtenues par MET, Pour réaliser ces travaux, le service dispose de deux Microscopes Electroniques à Transmission (MET) JEOL: le "JEM 2011" et le "JEM 100CX". Ces deux appareils sont équipés de caméras numériques CCD (respectivement l'Orius de Gatan et la Keenview de SIS).

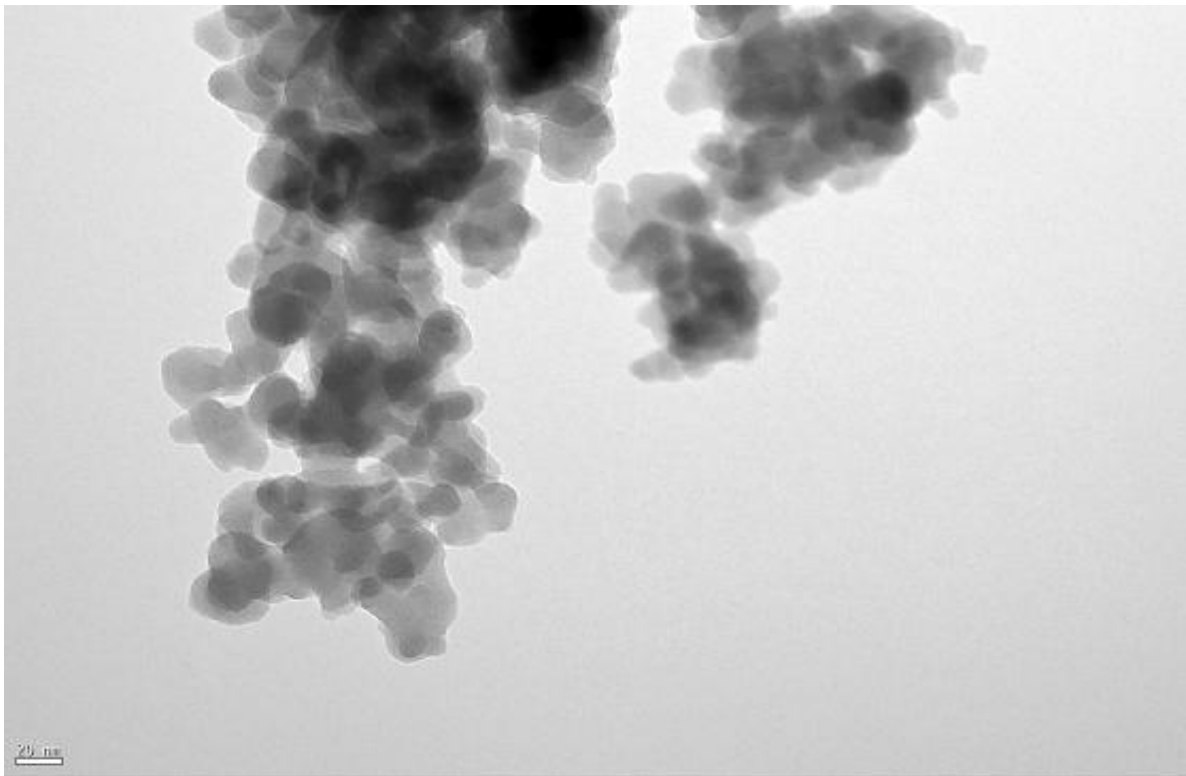


Figure II.25: MET des nanostructurés de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, agrandissement 50000.

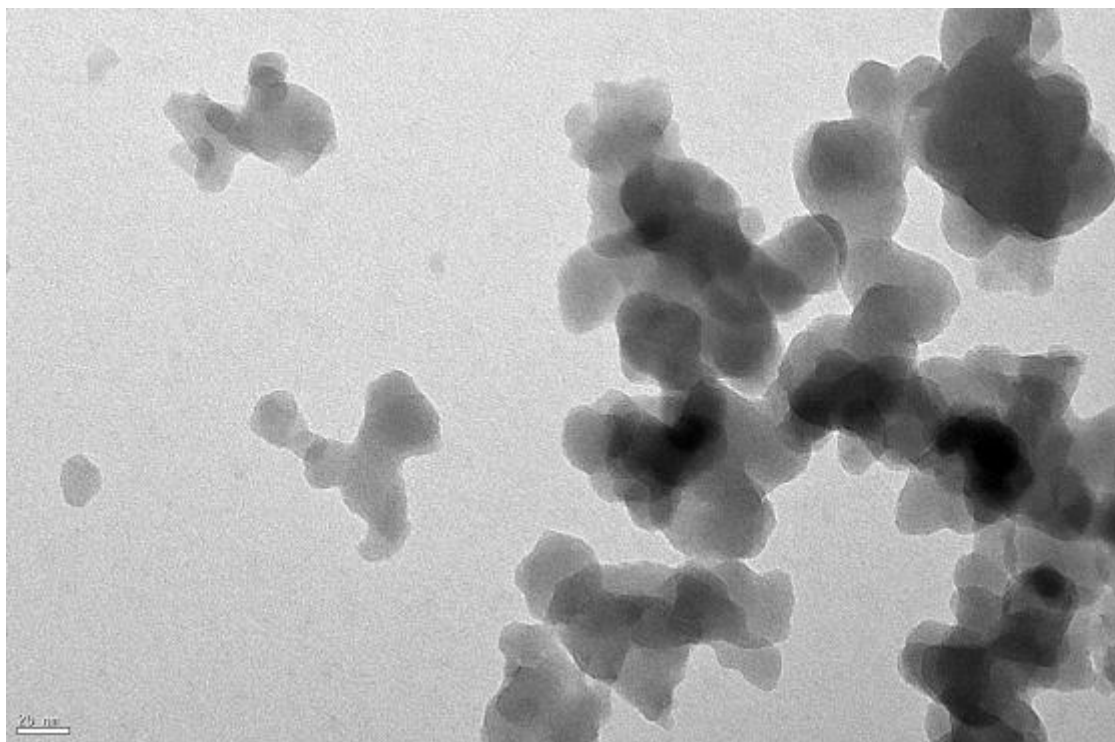


Figure II.26:MET des nanostructurés de TiO₂-SiO₂-(5%MoO₃), agrandissement 60000.

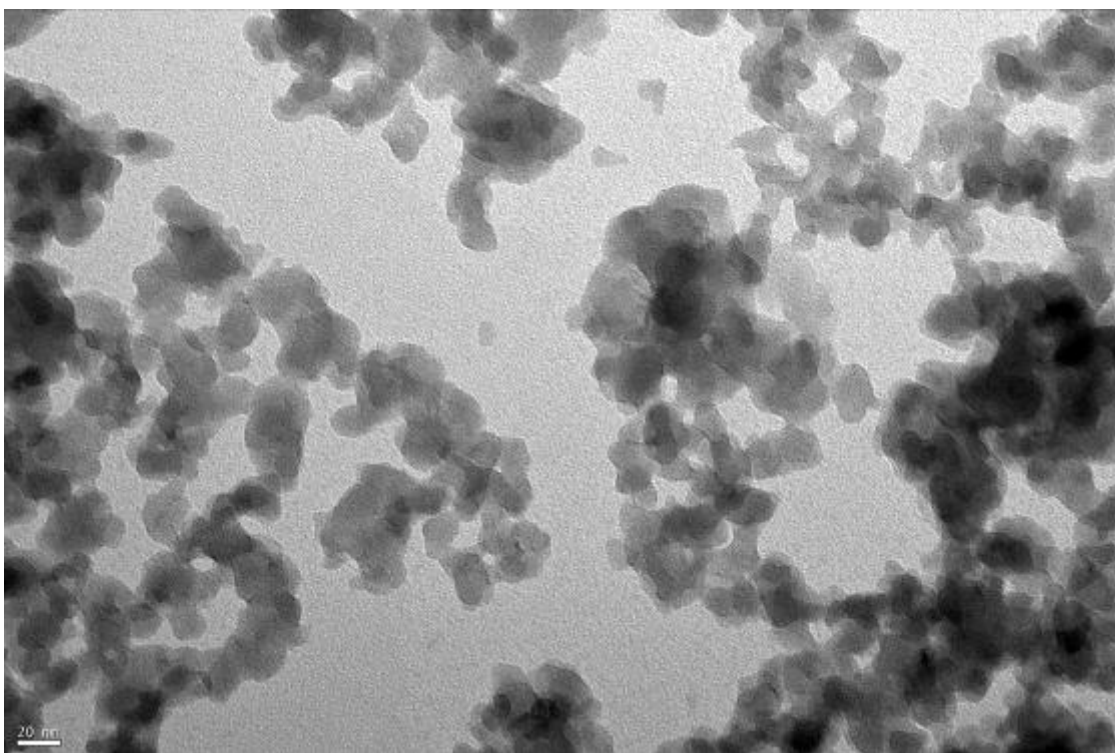


Figure II.27:MET des nanostructurés de (5%CoO)-SiO₂-TiO₂, agrandissement 50000.

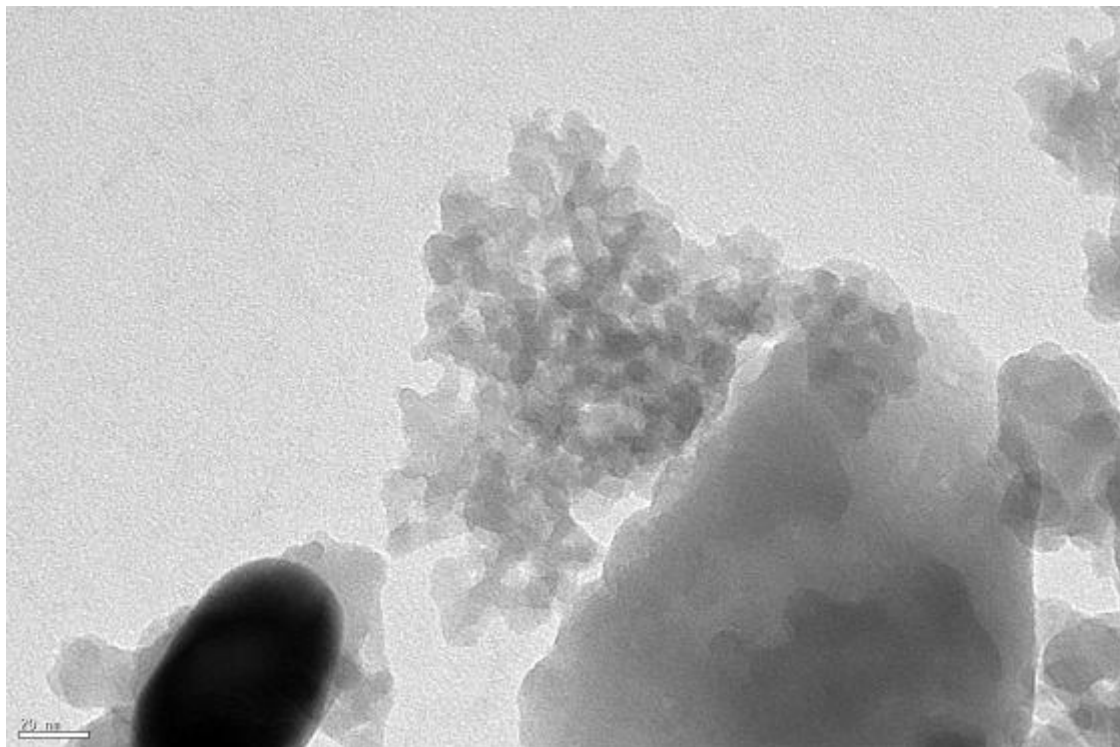


Figure II.28: MET des nanostructurés de (5%MoO₃)- TiO₂-SiO₂-(5%CoO), agrandissement.80000.

Les images par microscopie électronique de transmission a permis de visualiser la texture des nanostructures des poudres obtenues. Elles ont montré la même répartition des groupes nanométriques de l'ordre de 20nm pour pratiquement toutes les préparations.

Chapitre III

Tests catalytiques

Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous avons essayé de tester les catalyseurs nanostructurés sur la réaction d'isomérisation du cyclohexane. Notre travail s'est limité à étudier seulement les catalyseurs nanostructurés suivants :

- ❖ SiO₂-TiO₂
- ❖ MoO₃- SiO₂-TiO₂ pour 5% du molybdène


III.1. Cyclohexane

Le cyclohexane est un hydrocarbure cyclique non éthylénique de la famille des (mono)cycloalcanes de formule brute C₆H₁₂. Le cyclohexane est utilisé comme solvant apolaire dans l'industrie chimique, mais aussi comme réactif pour la production industrielle de l'acide adipique et du caprolactame, intermédiaires utilisés dans la production du nylon. Le cyclohexane a été en premier lieu obtenu par distillation fractionnée des coupes adéquates d'essences brutes. La majeure partie (80 à 85%) est obtenue par hydrogénation du benzène [82].

III.2. Caractéristiques

Les caractéristiques du cyclohexane sont portées sur le tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristiques cyclohexane [82].

cyclohexane	
Propriétés chimiques	Formule brute C ₆ H ₁₂ [Isomères] Masse molaire = 84,1595 ± 0,0056 g·mol ⁻¹ C 85,63 %, H 14,37 %,
Propriétés physiques	T° ébullition = 80,75 °C
Propriétés optiques	Indice de réfraction $n_D^{20} = 1,425 \div 1,426$

III.3. Isomérisation du cyclohexane

La réaction d'isomérisation du cyclohexane est menée en présence d'un catalyseur nanostructuré. L'objectif de cette réaction est de synthétiser les l'alkylcycloalcanes comme produit majoritaire de la réaction.

Le montage utilisé pour effectuer cette réaction est représenté sur la figure III.1.

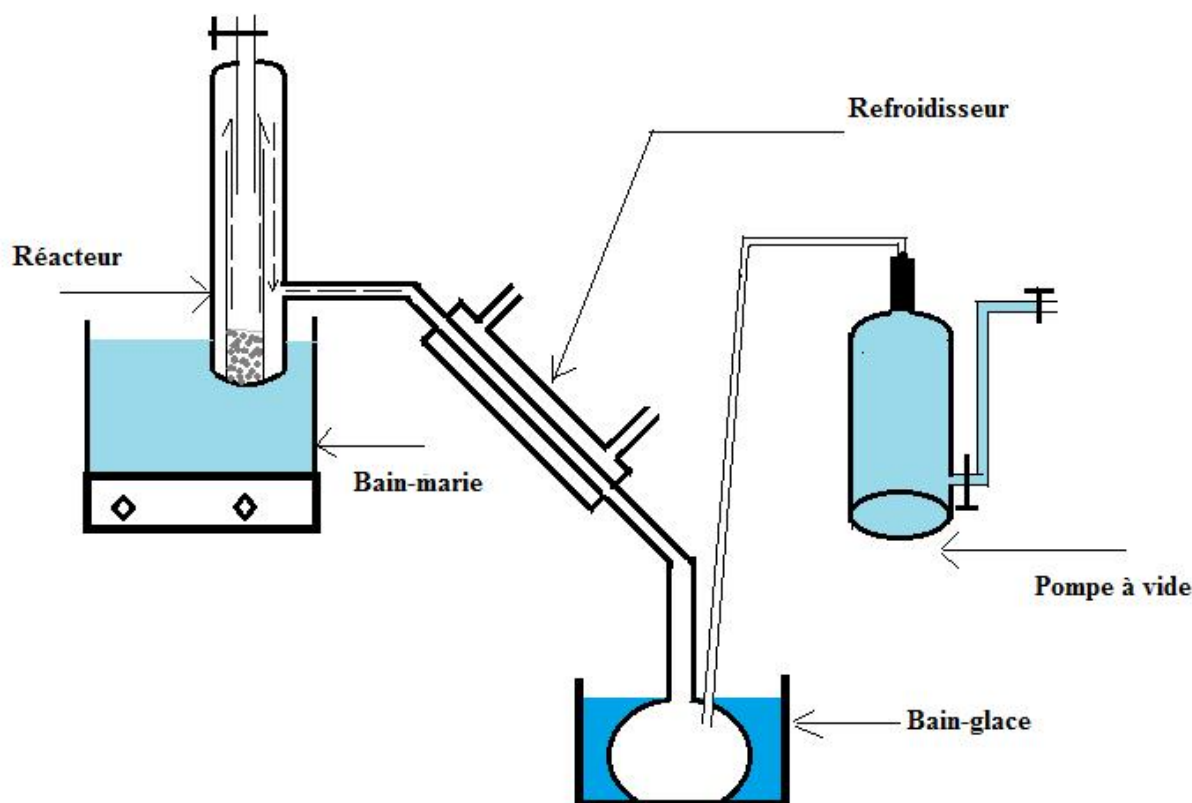


Figure III.1. Schéma du montage de la réaction d'isomérisation du cyclohexane.

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, une quantité (0,2g) de catalyseur nanostructuré est introduite, on ajoute par la suite la charge de cyclohexane dans le tube réacteur contenant le catalyseur ce dernier est placé dans un bain marie (de température programmée).

La température du bain est fixée autour de 80°C. Les produits formés sont refroidis et condensés dans le refroidisseur, puis recueillis dans un ballon récepteur. On utilise une pompe à vide pour évacuer le gaz vers l'extérieur du réacteur à pression atmosphérique. Au cours du déroulement de la réaction, nous avons réalisé des prélèvements en fonction du temps ; ce qui nous a permis de suivre qualitativement la réaction. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par réfractométrie.

III.4. Analyse des produits

III.4.1. Analyse par CPG

L'analyse chromatographique est une technique qui permet la séparation des composés gazeux et permet également l'analyse des mélanges éventuellement très complexes.

Nous avons travaillé avec appareil : MAUER MODEL 150 CPG. Le chromatographe est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La phase mobile est en général un gaz (H_2), appelé gaz vecteur

L'analyse par CPG des produits de la réaction d'isomérisation du cyclohexane a montré la présence d'un seul produit voir (annexe.VI).

III.4.2. Analyse par réfractomètre

La réfractométrie est une technique qui vise à déterminer l'indice de réfraction d'une substance, le plus souvent liquide. L'indice de réfraction d'une substance, est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'a cette dernière, à ralentir et à dévier la lumière.

L'instrument sur la figure III.2. est donné pour mesurer l'indice de réfraction de liquide entre les valeurs 1,300 et 1,700 avec une précision de cinq chiffres après virgule.

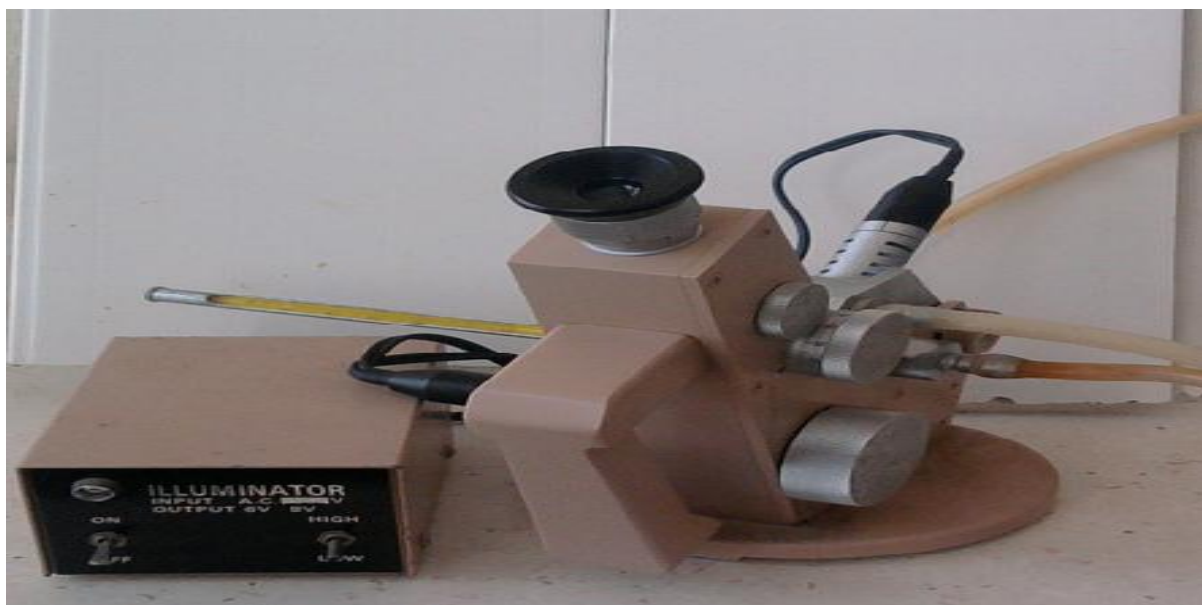


Figure III.2. Réfractométrie utilisé pour mesurer l'indice de réfraction

Les produits de la réaction sont prélevés toutes les 15 minutes, puis analysés par réfractométrie. Chaque fois que le prélèvement est effectuée on procède au remplacement de la charge sans pour cela changer le catalyseur.

Dans les tableaux (III.3 et III.4) sont portées les données relatives à chaque catalyseur utilisé.

Tableau III.2. Résultats d'analyses du produit d'isomérisation obtenu sur le catalyseur nanostructuré de type « SiO₂-TiO₂ » à une température de 80 °C.

Temps (min)	Masse (g)	Volume (ml)	n_D^{20}
15	0.2	10	1,42718
30		10	1,42753
45		10	1,42753
60		10	1,42753

Tableau III.3. Résultats d'analyses du produit d'isomérisation obtenu sur « MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 5% du molybdène »

Temps (min)	Masse (g)	Volume (ml)	n_D^{20}
15	0.2	10	1,42753
30		10	1,42753
45		10	1,42753
60		10	1,42753

Interprétation des résultats

- ❖ L'analyse par CPG des produits obtenus montre un seul produit considérable par rapport à la charge, ce qui confirme les propriétés isomérisantes des catalyseurs préparés.
- ❖ Les résultats de l'indice de réfraction mesuré des produits de la réaction d'isomérisation et ceux trouvés sur les data bases [83], confirment la présence du produit **1Methyl-1Ethylcyclopentane**, pour les deux catalyseurs nanostructurés testés.
- ❖ Les catalyseurs nanostructurés préparés sont très réactifs parce que le produit qui se trouve après 15 minutes est le même résultat après 30,45 et 60 minutes.

Conclusion générale

Conclusion

Le but de notre travail est de synthétiser des catalyseurs nanostructurés à base de (Ti, Mo, Co) sur SiO_2 , capables de présenter une activité d'isomérisation assez élevée. Des tests d'activités de ces catalyseurs ont été réalisés sur une molécule sonde de cyclohexane.

La première partie de l'étude est consacrée à la préparation des catalyseurs par la méthode sol-gel : $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CoO}$ et $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CoO}$ à $\text{pH} = 11.5$. Ces derniers sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse dans les principaux résultats sont :

- ❖ le potentiel zêta des solutions colloïdales préparées a montré des valeurs nettement supérieures à la valeur $\xi = |30|$ mV de stabilité de ces dernières, ceci donnera au préparateur le temps nécessaire pour la synthèse des différentes poudres nanostructurées.
- ❖ Les surfaces spécifiques (BET) des nanostructures synthétisées, sont de l'ordre de 143.082 (m^2/g) pour les nanostructurés à base de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, les nanostructurés à base de $(5\%\text{MoO}_3)\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ développent des surfaces relativement plus faibles. Ces constatations sont pratiquement les mêmes pour les surfaces spécifiques des micropores et surface externes des catalyseurs.
- ❖ Les nanostructurés ont montré une acidité aléatoire avec des maximums et des minimums ($1,90 \div 1,20$ mEq/g de catalyseur). Les catalyseurs nanostructurés promus à 5% en oxyde de métaux (Mo et Co) ont présenté la meilleure acidité ($1,90 \div 1,60$ mEq/g) de catalyseur. Pour les catalyseurs qui contiennent les éléments (Mo et Co), ont montré une diminution ($1,20$ mEq/g), l'acidité des catalyseurs nanostructurés diminue pour les taux en métaux supérieurs à 5%. et par conséquent leur comportement mutuel n'a pas présenté de synergie.
- ❖ La microscopie électronique de transmission a permis de montrer l'état amorphes et cristallins des catalyseurs nanostructurés de dimensions comprises entre $20 \div 100$ nm.

- ❖ La spectroscopie infrarouge a mis en évidence les différentes liaisons présentes dans les solides catalytiques nanométriques des groupements O-H, Si-O, Si-OH, Ti-O-T, Ti-O-Si, Si-O-Si, Ti-O, MoO₃, et l'intervalle d'absorbance (500 – 450 cm⁻¹), Caractérise les bandes des oxydes métalliques.

La deuxième partie du travail a fait l'objet de l'étude de l'isomérisation cyclohexane, en présence des catalyseurs nanostructurés élaborés (TiO₂-SiO₂ et TiO₂-SiO₂- MoO₃). Les résultats d'isomérisation très intéressante, le taux de conversion du cyclohexane est intéressant.

Recommandation

- ❖ Les produits d'isomérisations obtenues à partir du cyclohexane présentent un, intérêt particulier pour la pétrochimie.

Bibliographies

- [1] Rana M.S., Maity S.K., Ancheyta J., Murali Dhar G., Prasada Rao T.S.R. « Cumene Cracking functionalities on sulfide Co(Ni)Mo/TiO₂-SiO₂ Elsevier. [11 page(s) (article)] (46 ref), catalysts , vol. 258 n°2, pp. 215-225 ,2004
- [2] Alexei Nabok « Organic and Inorganic Nanostructures » Artech House p19. 2005
- [3] Mathieu Quintin, thèse doctorat de l'université Bordeaux I « synthèse et caractérisation de nanoparticules et denanocomposites, étude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique du lithium » 2006
- [4] Shifang Mu., Debao Li., Bo Hou., Jiangang Chen., Yuhan Sulzn. «Influence of Support Preparation Methods on Structure and Catalytic Activity of Co/TiO₂-SiO₂ for Fischer–Tropsch Synthesis, Catal Lett 2009.133:341–345.
- [5] F. Monfort-Windels, J. Lecomte « Les applications des nanotechnologies » p 7-8. 2008
- [6] Dominique Carlac'h ., Yves Hemery « Etude prospective sur les nanomateriaux » Pour le compte du Minefi / Digitip / Simap p 17–18. 2004
- [7] Robert Corriu., Nguyễn Trong Anh. « Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials » p 1-3. 2009
- [8] Herve-Bazin B. « Les dangers des particules ultrafines ». Préventique sécurité ISBN 978-2-86883-995-4pp.12-162005.
- [9] Michel Soustelle, « Cinétique hétérogène 1 modélisation des mécanismes »Volume 1 2-p1952006.
- [10] E.G. Cristoffel « Spectroscopic characterization of heterogeneous catalysts» Elsevier Science Publishers B.V. 1990
- [11] E. Saadjian, « Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques » Polytechnica, 2^{ème} édition 1998
- [12] Taylor and Francis Group, « Nanoporous Materials Advanced Techniques for Characterization, Modeling, and Processing » ISBN: 978-1- 4398-1104-7, 2011
- [13] S. D. Jackson., G. J. Kelly and G. Webb« Supported Metal Catalysts; Preparation, Characterisation, and Function : Part VI. Hydrogenolysis of Ethane, Propane, n-Butane and iso-Butane over Supported Platinum Catalysts »Journal of CatalysisVolume 176, Issue 1, Pages 225–234, 15 May 1998
- [14] Daniel Douglas Eley « Advances in Catalysis » volume 37 Elsevier 1990
- [15] A. Minesso, F. Genna, T. Finotto, A. Benedetti «Synthesis and Characterisation of Sulfated Zirconia Sol-Gel Systems» Journal of Sol-Gel Science and Technology 24, P197–206, 2002
- [16] J.J. G. Santiesteban, D. C. Calabro, C. D. Chang, J. C. Vartuli, T. J. Fiebig and R. D. Bastian, 202 (2001) Pages 25-33
- [17] Matsushashi H., Shibata H., Nakamura H., et Arata K., *Appl.* 187 (1999) pages 99-106
- [18] Gerhard Ertl, Helmuth Knözinger, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp, « handbook of heterogeneous catalysis » Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ISBN: 978-3-527-31241-2, 2008, p1137. 2008
- [19] Umit Bilge Demirci, thèse Doctorat de l'université Louis Pasteur Strasbourg «Caractere bifonctionnel particulier descatalyseurs Pt, Ir ou Pd supportes sur zircone sulfatee dans les reactions de reformage d'alcanes » 2002
- [20] James H. Gary., Glenn E. Handwerk «Petroleum Refining Technology and Economics » p177, 2011
- [21] Tsutomu Yamaguchi Tsutomu Yamaguchi, Yuko Tanaka , Yuko Tanaka , Kozo Tanabe , Kozo Tanabe, 65 (1980) Pages 442-447
- [22] Jingly Fling, Ikai Wang., Journal of Catalysis, 130, P. 577-587 ,1991
- [23] Benjaram M. Reddy, Biswajit Chowdhury, Panagiotis G. Smirniotis, 211 P 19–30, 2001
- [24] Wolfgang Grünert., Aleksander Yu. Stakheev., Wolfgang Mörke., Reinhard Feldhaus., Klaus Anders., Efim S. Shpiro., Khabib M. Minachev., 135 ,p 269-286,1992

- [25] Robert Corriu-Nuguyên Trong Anh, « Chimie moléculaire sol-gel et nanomatériaux » p13. 2008
- [26] Jacques Livage Université Pierre et Marie Curie – Paris 2000
- [27] J.P. Boilot., F. Chaput., L. Malier, A. Brun., Y. Lévy et J.P. Galaup. Images de la physique, pp. 44-51.1998
- [28] Plinio Innocenzi., Bénédicte Lebeau, « Organic–inorganic hybrid materials for non-linear optics » J. Mater. Chem, 15, p3821–3831, 2005
- [29] William S. Wong., Steven E. Ready., Jeng-Ping Lu., and Robert A. Street, « hydrogenated amorphous silicon thin-film transistor arrays fabricated by digital lithography », letters, vol. 24, no. 9, 2003
- [30] J. Zhang., B. Li., Z. Wang., G. Cheng., S. Dong. Analytica Chimica Acta 388, 71, 1999
- [31] Y. Dimitriev., Y. Ivanova., R. Iordanova, « History of sol-gel science and technology », Journal 43, 2, p181-192, 2008
- [32] Céline Viazzi, Thèse Doctorat de l'université Toulouse « Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique » 2007
- [33] P. W. Atkins, Chimie Générale, Inter Editions, 1992.
- [34] Gurvan Brasse. Thèse Doctorat de l'université de Limoges « Fibres optiques nanostructurées par voie sol-gel dans le système silice-zircone dopé terre rare : Elaboration, caractérisation microstructurale et étude des propriétés de luminescence » 2009.
- [35] M. Sébastien Rabaste Thèse Doctorat de l'université Lyon « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe » 2003
- [36] Brinker C.J., Sherrer G.W, « Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry Sol-Gel Processing », Academic Press, San Diego, 1989.
- [37] Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., Solid State Ionics, p135, 131, 1989
- [38] Pohl E. R., Osterholtz F. D, « Molecular Characterisation of Composites Interfaces », Kruna G. Ishida H., Plenum, New York, 1985.
- [39] M. V. Artemyer., U. Woggon., R. Wannemacher., H. Jaschinski., W. Langbein., Nano letters. 1, 6, p309 2001
- [40] L. Banyai, S.W. Koch, « Semiconductors Quantum Dots », World Scientific Publishing, Singapore, 1993
- [41] D. Gallagher and T.A. Ring, « sol-gel processing of ceramics films », Chimia, p43,298, 1989
- [42] M. Bathat, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 1992
- [43] Y. Kagaruma, Phys. Rev. B 38, 14, p9797, 1988
- [44] L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang, Superlattices and Microstructures, 29, 67, 2001
- [45] O. Wind., F. Gingele., U. Woggon. J. of Lum. 72-74, p300, 1997
- [46] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, Prog. Solids St. Chem., 18, p259, 1988
- [47] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie, J. of Non Crystalline Solids., 87, p185, 1986
- [48] S. Desportes ; Thèse Doctorat de l'université Toulouse « imprégnation en voie sèche en lit fluide application a la synthèse de catalyseurs supportés », 12-13, 2005
- [49] F. Pinna, Catalysis Today, 41, p129-137, 1998
- [50] P. Leprince, « Procédés de transformation », Editions Technip, Paris, 1998
- [51] Alexandre Gaudon, Thèse Doctorat de l'université de Limoges « Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice – zircone » 2005.
- [52] Rabah Azouani, Thèse de Doctorat, de l'université Paris 13 « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible ». 2009.

- [53] Zhang, H. and Banfield, J.F., *J.Phys.Chem.B*, 104, p. 3481, 2000
- [54] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, p1279, 2001
- [55] Rahal Foudil. Mémoire de Magister, universite de M'SILA « Etude Comparative des couches Minces de TiO₂ Prédestinées a la Conception des Cellules Photovoltaïques obtenues par Différentes Méthodes » 2009
- [56] Pichiah S, K. Pakshirajan, Prabirkumar S, «Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight» *Journal of Hydro-environment* 45-50, 2009
- [57] H. Zhang and J. Banfield, «Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO₂» *Journal of Physical Chemistry B* 104, p3481, 2000
- [58] H. Zhang and J. Banfield, «Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania» *Journal of Materials Chemistry* 8(9), p2073, 1998
- [59] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Vilain, E. Tronc, and J. P. Jolivet, *Journal of Materials Chemistry* 13, p877, 2003
- [60] K C Patil M S Hegde., Tanu Rattan., S T Aruna, « Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications» *British Library Cataloguing-in-Publication Data* p.182.190, 2008
- [61] C. Jeffrey Brinker. George W. Schere, «Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing». 1990.
- [62] Maeda M, Yamasaki S. « Effect of silica addition on crystallinity and photo-induced hydrophilicity of titania-silica mixed films prepared by sol-gel process». *Thin Solid Films*, Japan 2005, 483(1-2): 102—106
- [63] X. Gao, I.E. Wachs, *Catalysis Today* 51, p233-254, 1999
- [64] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, K.J.D. MacKenzie, *Journal of the American Ceramic Society* 84, p1591, 2001
- [65] R.N. Viswanath, S. Ramasamy, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 133, p49-56, 1998
- [66] Alexandre MEGE, Thèse Doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon « Comportement à l'oxydation haute température de films nanocomposites du système Me-Si-N (Me= Ti, Cr) déposés par procédés sous vide sur acier » 2008
- [67] Michaël Redolf., Thèse Doctorat de L'Université Paris XIII « Etude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-thermiques à pression atmosphérique : application à la problématique du démarrage à froid » 2007
- [68] A. Cornet., J.P. Deville, « Physique et Ingénierie des Surfaces », p179. 1998
- [69] J.F. LE PAGE « Catalyse de contact » p234, 1978
- [70] J.Y. Ying .et J.B. Benziger. J. « Non-Cryst solids ». 147-148 ; p223-225, 1992
- [71] K. KATO, « Transformation of alkoxyde-derived SiO₂ gels without catalysts to glasses » 26, p6777-6781, 1991
- [72] Ren Jang Wu., Yi-Lu Sun., Chu-Chieh Lin., Hui-Wen Chen., Murthy Chavali., «Composite of TiO₂ nanowires and Nafion as humidity sensor material» *Sensors and Actuators B* 115, p198–204, 2006
- [73] Peng xu, Haitao Wang, Rui Lv, Qiangguo Du, Wei Zhong, Yulian Yang, «Synthesis of TiO₂-SiO₂/Polymer Core-Shell Microspheres with a Microphase-Inversion Method», 2006
- [74] Abderrahim Bellifa Thèse doctorat de l'université Tlemcen « Synthèses, caractérisations et étude de l'acido basicité d'oxydes mixtes » 2009

- [75] B. Delmon et G. Fromend: «Catalyst deactivation eds». Elsevier surface and catalyst. P34, 1987
- [76] Anatoli Davydov ; «Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces » edited by N.T. Sheppard, p272. 2003
- [77] Satu Ek, Andrew Root, Marko Peussa and Lauri Niinistö, «Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ^1H MAS NMR results» Journal of Thermochimica Acta P 201-212, 2001
- [78] M. Peussa, S. Härkönen, J. Puputti, L. Niinistö «Application of PLS multivariate calibration for the determination of the hydroxyl group content in calcined silica by DRIFTS » Journal of Chemometrics, 14, p501-512, 2000
- [79] R.F. de Farias., C. Airoidi, « Thermogravimetry as a reliable tool to estimate the density of silanols on a silica gel surface », Journal of Thermal Analysis, 53, p751-756, 1998
- [80] Sandrine Marceau, Thèse doctorat de l'université Lyon « Architecture multiechelle et propriétés mécaniques de nanocomposites » 2003
- [81] Fourar Karim Thèse Magistère ,de l'université Bumerdès « amélioration des propriétés rhéologiques des fluides de forage à base de biopolymères : application aux puits horizontaux ». 2007
- [82] Par Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. « Chimie organique industrielle » De Boeck p 358 , 2000
- [83] B.U. Ioffy « Méthodes réfractométriques en chimie» Leningrad p.304-305. 1960
- [84] Philippot Cecile, Thèse Doctorat, Université de Grenoble « Elaboration et caractérisations de nanocristaux organiques fluorescents insérés en coquille sol-gel : vers le développement d'un nouveau type d'agent imageant » 2010.

Annexe

Mesure de l'acidité de surface :

Pour caractériser nos catalyseurs, on a fait appel à la méthode de dosage.

- **Principe de la méthode :**

Les catalyseurs ayant un caractère acide, réagissent avec la n-butylamine. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique (HClO₄).

- **Réactifs :**

HClO₄ : 0.1 N (dans le méthanol).

N-butylamine : 0.1 N (dans le benzène).

Méthanol.

Benzène.

Catalyseurs : 0.1 g

- **Mode opératoire :**

Peser environ 0.1 g de catalyseur dans un tube à essai, verser 5 ml de N-butylamine 0.1 N préparée dans le benzène, fermer hermétiquement et porter à agitation pendant 15h, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base et ce, à température ambiante. Transvaser les solutions dans un Erlenmeyer.

Ajouter 5 ml de méthanol et titrer à l'aide d'une micro burette par HClO₄ (0.1N) dans le méthanol ; le point équivalent est déterminé par potentiomètre.

- **Méthode de calcul :**

L'acidité de nos catalyseurs est déterminée par la relation suivante :

$$IA = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{E} \quad \left(\frac{meq}{g} \right)$$

Avec :

IA : Indice d'acidité.

N₁, V₁ : Volume et normalité initial de N-butylamine.

N₂, V₂ : Volume et normalité de HClO₄

E : Masse du catalyseur

Exemple : le point équivalent est déterminé par potentiomètre.

TiO₂-SiO₂

Volume (ml)	voltage (mV)
0,1	-180
0,3	-160
0,50063	-151,59933
0,7202	-126,26263
1	-100
1,3	-80
1,6	-80
2	-60
2,3	-50
2,6	-40
2,8	-30
3	0
3,1	10
3,2	30
3,3	50
3,4	120
3,6	360
3,7	380
3,8	380
4	380

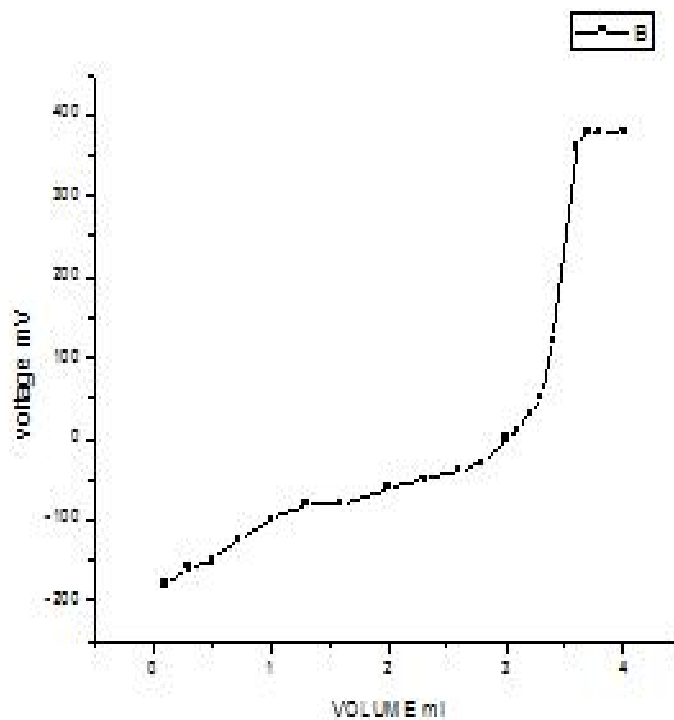


Tableau I.1. Acidités (meqg/g) des catalyseurs de la série (X%MoO₃)-SiO₂-TiO₂

Echantillons	1	2	3	4
X %	0	5	10	20
Acidité des Catalyseur	1,55	1,9	1,35	1,25

Tableau I.2. Acidités (meq g /g) des catalyseurs de la série (X%CoO)-SiO₂-TiO₂

Echantillons	1	2	3	4
X %	0	5	10	20
Acidité des Catalyseur	1 ,55	1,6	1,25	1,525

Tableau I.3. Acidités (meq g /g) des catalyseurs de la série [X%(MoO₃-CoO)]-SiO₂-TiO₂

Echantillons	1	2	3	4
X %	0	5	10	20
Acidité des Catalyseur	1 ,55	1,2	1,55	1,45

Méthode de calcul de la composition des catalyseurs:

Les réactifs utilisés sont de marque PROLABO.

$$\text{Titre} = N \frac{\text{eq(g)}}{1000} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

$$M_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 122 \text{ g}$$

$$M_{\text{SiO}_2} = 80 \text{ g} ; d = 1.33$$

$$\text{TiO}_2 \text{ (P25 DEGUSSA)} \approx 0.1 \text{ g} \quad (3/2) \quad (\text{Anatase/Rutile})$$

$$M_{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 1236 \text{ g}$$

$$M_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 291.04 \text{ g}$$

$$\text{Module} = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} \approx 2$$

$$\sum m_{\text{Na}_2\text{O}} + m_{\text{SiO}_2} = \frac{X_{\text{eq g Na}_2\text{SiO}_3} * \text{Volumedeprise d'essai}}{1000}$$

$$\text{masse "CoO"} = \frac{\text{masse de prise d'essai de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot M_{\text{CoO}}}{1000 M_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{masse "MoO}_3\text{"} = \frac{\text{masse de prise d'essai de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot M_{\text{MoO}_3}}{1000 M_{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}}$$

Analysis

Operator:samir
Sample ID: 6
Sample Desc: SiO₂-TiO₂
Sample weight: 0.1511 g
Outgas Time: 2.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 565.4 min
Cell ID: 6

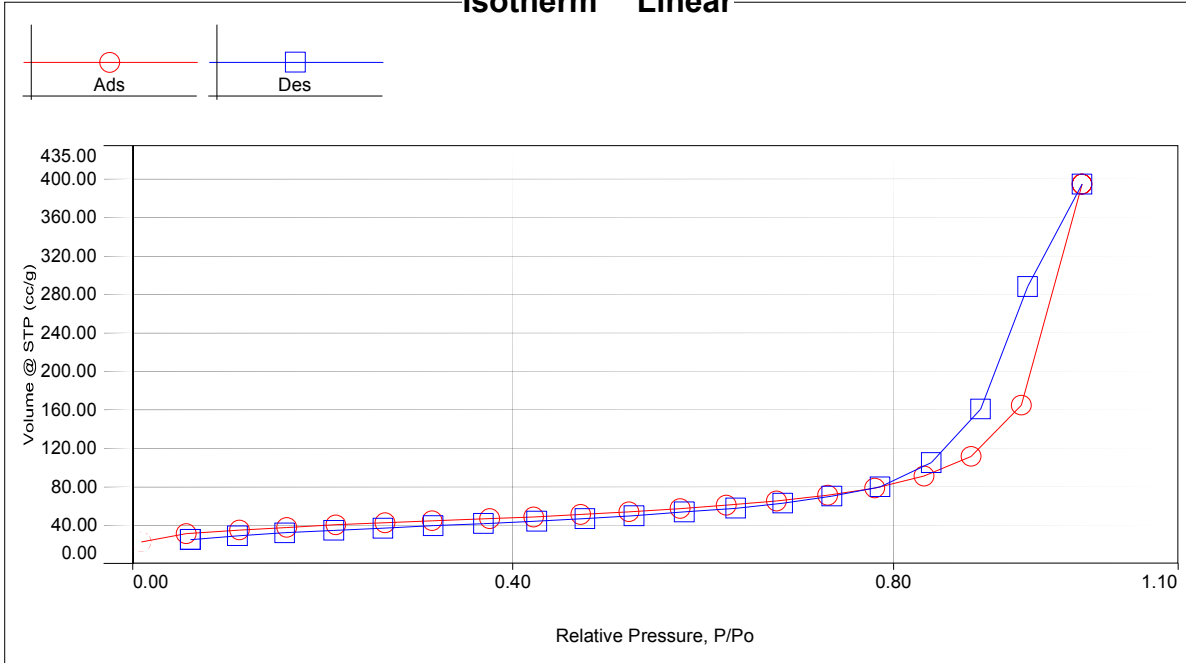
Date:2004/09/13

Filename: D:\Documents and Settings\BENALIOUCHE\Bureau\KHA1.qps
Comment: KHA1
Sample Volume: 0.20322 cc
OutgasTemp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2004/09/13 0:47:44

Report

Operator: Date:4/26/2011
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station C

Isotherm * Linear



Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
9.89700e-03	22.5267	6.76739e-01	65.2082	6.33800e-01	57.4686
5.71190e-02	31.0027	7.30731e-01	71.1721	5.79843e-01	53.5136
1.12992e-01	35.2220	7.80502e-01	78.5290	5.26903e-01	49.8322
1.62157e-01	37.7487	8.32676e-01	90.9682	4.75376e-01	46.7879
2.14338e-01	40.1670	8.81925e-01	111.7099	4.24755e-01	44.0453
2.65342e-01	42.2280	9.34677e-01	164.5341	3.69036e-01	41.4586
3.15329e-01	44.6259	9.98601e-01	394.6987	3.16221e-01	39.1510
3.75632e-01	46.8404	9.41315e-01	288.0235	2.63963e-01	36.7614
4.21969e-01	48.6279	8.91592e-01	160.6323	2.12068e-01	34.3691
4.71594e-01	50.9483	8.40303e-01	105.0546	1.60256e-01	31.8268
5.21888e-01	53.7174	7.85851e-01	79.9976	1.10686e-01	28.9112
5.75511e-01	57.2425	7.35592e-01	70.1053	6.07060e-02	25.0057
6.24049e-01	60.4809	6.83690e-01	62.8084		

Total Pore Volume data

Total Pore Volume

Total pore volume = 6.105e-01 cc/g for
pores smaller than 6835.9 Å (Radius)
at P/Po = 0.99860

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0

**Analysis**

Operator:samir
Sample ID: 6

Date:2004/09/13
Filename:

Report

Operator: Date:4/26/2011
D:\Documents and Settings\BENALIOUCHE\Bureau\HKA1.qps

MBET summary

Slope = 24.162
Intercept = 1.770e-01
Correlation coefficient, r = 0.999958
C constant= 137.512
Surface Area = 143.082 m²/g

V-t method summary

Thickness method: DeBoer
Slope = 6.049
Intercept = 13.350
Correlation coefficient, r = 0.998830
Micropore volume = 0.021 cc/g
Micropore area = 49.516 m²/g
External surface area = 93.566 m²/g

Annexe III

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0



Analysis

Operator:samir
Sample ID: 9
Sample Desc: 5%MoO₃-SiO₂-TiO₂
Sample weight: 0.1465 g
Outgas Time: 2.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 558.9 min
Cell ID: 9

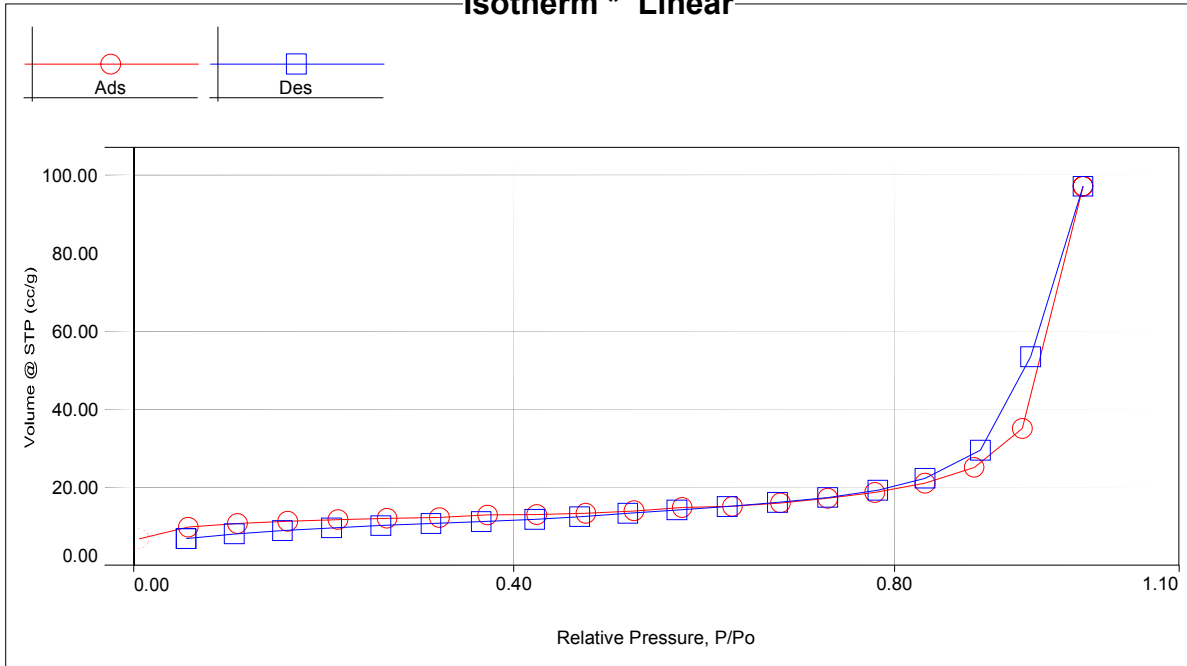
Date:2004/09/13

Filename: D:\Documents and Settings\BENALIUCHE\Bureau\KHA2.qps
Comment: KHA2
Sample Volume: 0.20815 cc
OutgasTemp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2004/09/13 0:41:14

Report

Operator: Date:4/26/2011
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station B

Isotherm * Linear



Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
6.47700e-03	6.8306	6.79852e-01	16.0223	6.24084e-01	15.0264
5.79270e-02	9.7651	7.29407e-01	17.2076	5.71178e-01	14.1839
1.09600e-01	10.7226	7.79207e-01	18.7115	5.19903e-01	13.3353
1.62108e-01	11.3020	8.31847e-01	21.0770	4.69449e-01	12.4754
2.14596e-01	11.7579	8.84314e-01	25.1203	4.22150e-01	11.7853
2.67237e-01	12.0604	9.34761e-01	34.9953	3.65505e-01	11.1292
3.22023e-01	12.3007	9.98309e-01	97.0799	3.12460e-01	10.7604
3.72880e-01	12.8550	9.42889e-01	53.4504	2.60641e-01	10.1863
4.24428e-01	13.0194	8.90694e-01	29.4256	2.08878e-01	9.5856
4.76017e-01	13.3260	8.31625e-01	22.2812	1.56780e-01	8.9202
5.26833e-01	13.9702	7.82717e-01	19.1725	1.05915e-01	8.1211
5.77363e-01	14.8652	7.29958e-01	17.3718	5.51410e-02	6.9254
6.29294e-01	15.1927	6.76899e-01	16.0872		

Total Pore Volume data

Total Pore Volume

Total pore volume = 1.502e-01 cc/g for
pores smaller than 5658.1 Å (Radius)
at P/Po = 0.99831

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0

**Analysis**

Operator:samir
Sample ID: 9

Date:2004/09/13
Filename:

Report

Operator: Date:4/26/2011
D:\Documents and Settings\BENALIOUCHE\Bureau\HKA2.qps

MBET summary

Slope =	83.117
Intercept =	1.738e-01
Correlation coefficient, r =	0.999806
C constant=	479.291
Surface Area =	41.812 m ² /g

V-t method summary

Thickness method: DeBoer	
Slope =	0.895
Intercept =	7.769
Correlation coefficient, r =	0.990142
Micropore volume =	0.012 cc/g
Micropore area =	27.961 m ² /g
External surface area =	13.851 m ² /g

Annexe III

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0



Analysis

Operator:samir
Sample ID: 6
Sample Desc: 5%CoO-SiO₂-TiO₂
Sample weight: 0.128 g
Outgas Time: 2.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 379.7 min
Cell ID: 6

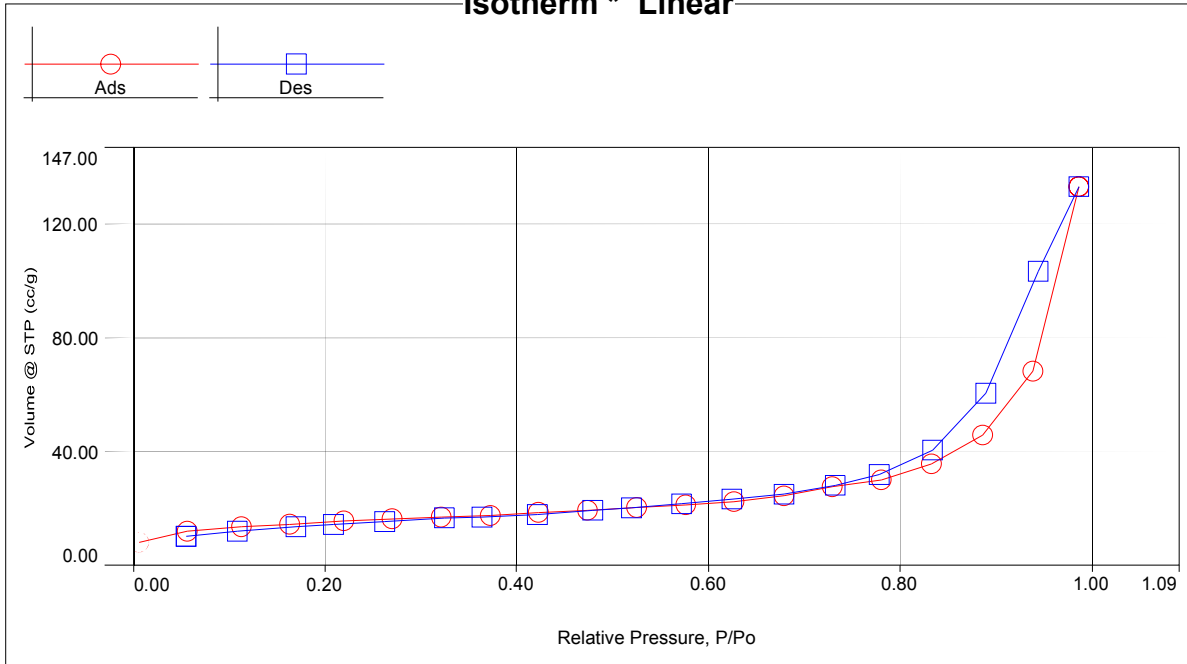
Date:2004/09/14

Filename: D:\Documents and Settings\BENALIOUCHE\Bureau\HKA3.qps
Comment: KHA3
Sample Volume: 0.29587 cc
OutgasTemp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2004/09/14 23:20:42

Report

Operator: Date:4/27/2011
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station C

Isotherm * Linear



Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
6.47700e-03	7.9537	6.78027e-01	24.4212	6.24474e-01	23.2930
5.66730e-02	12.0389	7.28739e-01	27.6487	5.71199e-01	21.6540
1.12539e-01	13.5258	7.79506e-01	30.0461	5.19144e-01	20.2093
1.63473e-01	14.4880	8.31799e-01	35.6845	4.78768e-01	19.3237
2.20015e-01	15.5832	8.85714e-01	45.7507	4.21712e-01	17.9264
2.69974e-01	16.4161	9.38000e-01	68.2859	3.63854e-01	16.9492
3.20790e-01	17.0328	9.85521e-01	133.1305	3.24363e-01	16.6787
3.72100e-01	17.5892	9.43432e-01	103.3932	2.62661e-01	15.3591
4.22512e-01	18.6416	8.89085e-01	60.5216	2.08272e-01	14.3101
4.73858e-01	19.3192	8.33345e-01	40.4485	1.69596e-01	13.5483
5.24465e-01	20.2909	7.77514e-01	31.9394	1.08924e-01	12.0214
5.76075e-01	21.2478	7.31685e-01	28.1880	5.51830e-02	10.2296
6.26550e-01	22.4740	6.78828e-01	25.0043		

Total Pore Volume data

Total Pore Volume

Total pore volume = 2.059e-01 cc/g for pores smaller than 672.9 Å (Radius) at P/Po = 0.98552

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0

**Analysis**

Operator:samir
Sample ID: 6

Date:2004/09/14
Filename:

Report

Operator: Date:4/27/2011
D:\Documents and Settings\BENALIOUCHE\Bureau\HKA3.qps

MBET summary

Slope =	63.650
Intercept =	3.703e-01
Correlation coefficient, r =	0.999967
C constant=	172.911
Surface Area =	54.397 m ² /g

V-t method summary

Thickness method: DeBoer	
Slope =	2.122
Intercept =	6.090
Correlation coefficient, r =	0.997067
Micropore volume =	0.009 cc/g
Micropore area =	21.569 m ² /g
External surface area =	32.827 m ² /g

Annexe III

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2007, Quantachrome Instruments
version 9.0



Analysis

Operator:samir
Sample ID: 9
Sample Desc: 5%(MoO₃-CoO)-SiO₂-TiO₂
Sample weight: 0.1335 g
Outgas Time: 2.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 374.0 min
Cell ID: 9

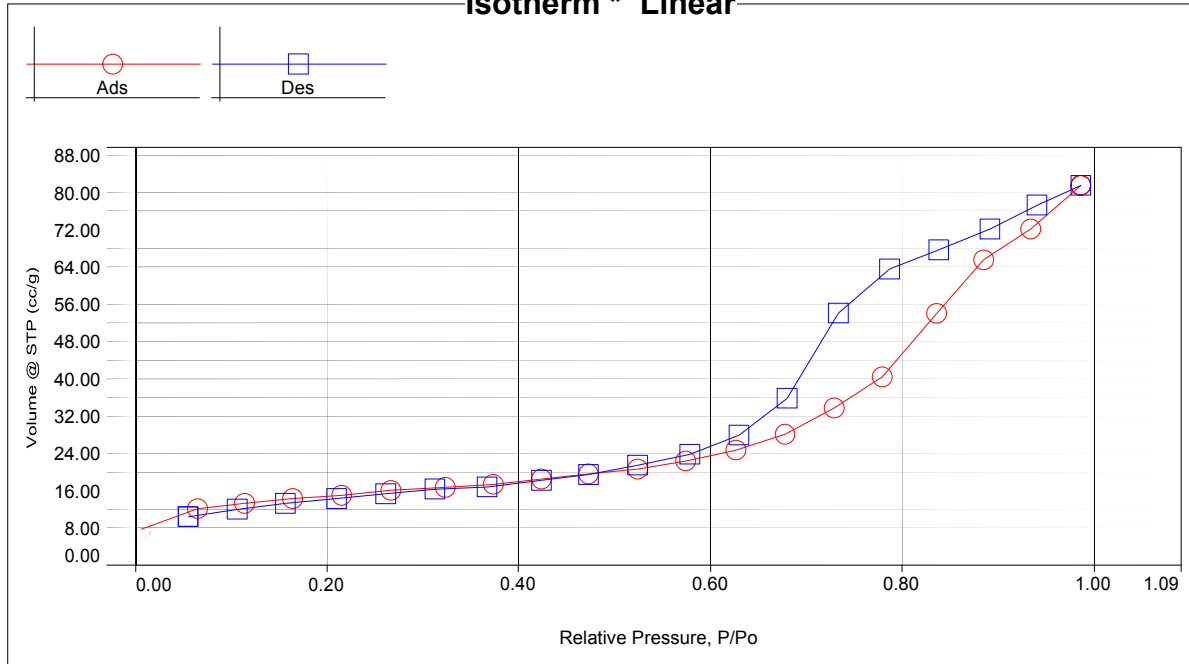
Date:2004/09/14

Filename: D:\Documents and Settings\BENALIOUCHE\Bureau\KHA4.qps
Comment: KHA4
Sample Volume: 0.24558 cc
OutgasTemp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2004/09/14 23:14:58

Report

Operator: Date:4/27/2011
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station B

Isotherm * Linear



Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
5.57200e-03	7.7580	6.77094e-01	28.0912	6.28945e-01	27.9676
6.45930e-02	12.1515	7.28349e-01	33.7394	5.78366e-01	23.8391
1.13904e-01	13.3418	7.78837e-01	40.4025	5.23936e-01	21.4416
1.64372e-01	14.3020	8.35643e-01	54.0419	4.72075e-01	19.5030
2.15717e-01	15.0152	8.84753e-01	65.4858	4.23418e-01	18.2282
2.66206e-01	16.1324	9.33389e-01	72.1927	3.66675e-01	16.8441
3.22831e-01	16.7635	9.85946e-01	81.5127	3.12732e-01	16.3400
3.73528e-01	17.3374	9.39845e-01	77.2568	2.60906e-01	15.3928
4.22965e-01	18.5200	8.90812e-01	72.1796	2.09323e-01	14.3124
4.73043e-01	19.5563	8.37670e-01	67.6565	1.56919e-01	13.3614
5.23566e-01	20.6687	7.86158e-01	63.5943	1.06271e-01	12.0988
5.73735e-01	22.3535	7.32952e-01	54.1709	5.55590e-02	10.4297
6.26633e-01	24.6933	6.79100e-01	35.8238		

Total Pore Volume data

Total Pore Volume

Total pore volume = 1.261e-01 cc/g for
pores smaller than 692.8 Å (Radius)
at P/Po = 0.98595

Analysis

Operator:samir

Date:4/27/2011

Sample ID: 9

Settings\BENALIOUCHE\Bureau\HKA4.qps

Report

Operator:

Date:2004/09/14

Filename:

D:\Documents and

MBET summary

Slope = 64.722
Intercept = 3.563e-01
Correlation coefficient, r = 0.999986
C constant= 182.631

Surface Area = 53.513 m²/g

V-t method summary

Thickness method: DeBoer

Slope = 2.457
Intercept = 4.106
Correlation coefficient, r = 0.993734

Micropore volume = 0.006 cc/g
Micropore area = 15.513 m²/g
External surface area = 38.000 m²/g

Tableaux IV.1. Les catalyseurs « série 1 » MoO₃-SiO₂-TiO

Pourcentage %	MoO ₃	SiO ₂	TiO ₂
Série 1	0	86,66	13,33
	5	82,50	12,50
	10	78,23	11,76
	20	69,47	10,52

Tableaux IV.2. Les catalyseurs « série 2 » CoO-SiO₂-TiO₂

Pourcentage %	CoO	SiO ₂	TiO ₂
Série 2	0	86,66	13,33
	5	82,33	12,66
	10	78,00	12,00
	20	69,33	10,66

Tableaux IV.3. Les catalyseurs « série 3 » MoO₃-CoO -SiO₂-TiO₂

Pourcentage %	MoO ₃	CoO	SiO ₂	TiO ₂
Série 3	0		86,66	13,33
	5		82,37	12,63
	10		79,00	11,00
	20		71,12	8,88

Zétamétrie[84]

Le potentiel zêta correspond au potentiel électrique existant au niveau de la surface des particules en suspension au sein d'un milieu liquide. Il permet de caractériser la charge électrique au voisinage de la surface de la particule en fonction de son environnement. En milieu liquide, les charges de surfaces sont essentiellement liées à la présence de groupements chimiques ioniques ou de tensioactifs ioniques adsorbés à la surface des particules. Les charges de surface affectent la distribution ionique au niveau de l'interface particule-liquide. Une augmentation de la concentration en contre-ions est observée et conduit à la formation d'une double couche électrique autour de chaque particule (figure 1). La première couche directement liée à la surface des nanoparticules est formée de groupements silanols ionisés, tandis que la seconde couche externe constituée de contre-ions (cations Na^+ , H^+) compensant partiellement les charges de surfaces, elle présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques et par les mouvements Brownien.

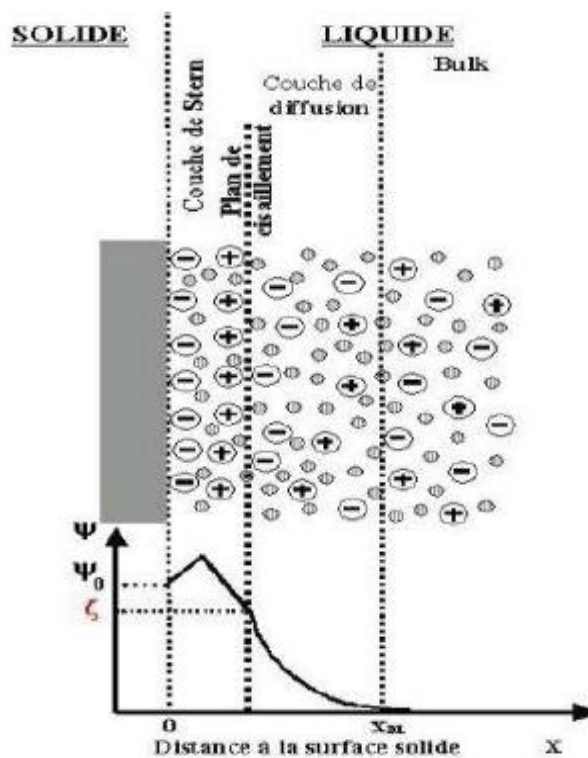


Figure V.1. Représentation schématique de la double couche électrique autour de la particule et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule

L'interface entre la première et seconde couche est nommée plan interne d'Helmoltz (IHP) tandis que l'interface entre la seconde couche et la solution est appelée couche externe d'Helmoltz (OHP). C'est au niveau de cette dernière interface que le potentiel zêta ξ sera

mesuré, cette interface constitue un plan glissant. La structure des deux premières couches reste stable par rapport à la nanoparticule.

D'un point de vue expérimental, il existe plusieurs façons de déterminer le potentiel zêta. Les méthodes les plus courantes sont les techniques électrocinétiques qui provoquent le déplacement tangential relatif d'une phase solide par rapport à une phase liquide. La zétamétrie est une technique électrocinétique qui permet de déterminer le potentiel zêta des particules en suspension en appliquant un champ électrique. Pour la suite, nous supposons que la symétrie de la double couche électrochimique est conservée lors du mouvement des particules. Ces dernières sont considérées comme sphériques et suffisamment éloignées les unes des autres afin de pouvoir négliger les interactions entre les doubles couches. Il a été montré que la vitesse v des particules est proportionnelle au champ électrique appliqué E :

$$\vec{v} = \mu_e \vec{E} \dots\dots\dots(1)$$

où μ_e représente la mobilité électrophorétique des particules. L'équation 2 permet de relier la mobilité électrophorétique μ_e au potentiel zêta [ref] :

$$\mu_e = \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r \xi}{3 \eta} f_1(Ka) \dots\dots\dots(2)$$

où $f_1(Ka)$ est une fonction qui dépend de la taille a de la particule et de la longueur de Debye, $K.f_1(Ka)$ qui est comprise entre 1 et 3/2. ϵ_0 représente la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité du fluide et η sa viscosité. Lorsque le rayon de la particule est grand devant l'épaisseur de la double couche ($Ka \gg 1$), les lignes de champ électrique sont supposées parallèles à la surface de la particule. La fonction $f_1(Ka)$ vaut alors 3/2 et la mobilité électrophorétique se réduit à :

$$\mu_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \xi}{\eta} \dots\dots\dots(3)$$

Lorsque Ka est très inférieur à 1 ($Ka \ll 1$), l'épaisseur de la double couche est grande devant le rayon de la particule, les lignes de champs électriques sont faiblement perturbées par la présence de la particule. Dans ce cas, $f_1(Ka)$ vaut 1 et la mobilité électrophorétique s'exprime selon l'équation suivante :

$$\mu_e = \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_r \xi}{3 \eta} \dots\dots\dots(4)$$

Tableaux .V.1. Solution SiO₂-TiO₂

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
13:43:13	2845.0	-41.4	1.584	-3.249	0.168	0.5	146.4
13:43:42	3113.4	-38.0	1.584	-2.986	0.168	0.5	146.4
13:44:12	2878.7	-39.1	1.581	-3.075	0.169	0.5	146.6
13:44:41	3040.0	-39.7	1.583	-3.118	0.169	0.5	146.4
13:45:10	3051.0	-40.7	1.583	-3.196	0.170	0.5	146.5

Tableaux .V.2. Solution MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 5% du MoO₃

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
11:57:26	3551.7	-41.4	1.566	-3.284	0.142	0.4	146.6
11:57:56	3364.8	-42.1	1.566	-3.338	0.144	0.4	146.6
11:58:26	3195.4	-42.5	1.567	-3.371	0.143	0.4	146.5
11:58:55	3243.1	-41.1	1.568	-3.256	0.141	0.4	146.5
11:59:25	3357.3	-43.1	1.568	-3.419	0.144	0.4	146.5

Tableaux .V.3 Solution CoO-SiO₂-TiO₂ pour 5% du CoO

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
14:13:28	2690.1	-39.4	1.583	-3.098	0.149	0.4	146.4
14:13:58	2827.2	-37.7	1.582	-2.963	0.153	0.4	146.5
14:14:28	2755.9	-38.7	1.582	-3.038	0.152	0.4	146.5
14:14:58	2802.7	-38.7	1.583	-3.038	0.152	0.4	146.4
14:15:29	3000.5	-37.8	1.583	-2.972	0.151	0.4	146.5

Tableaux .V.4. Solution CoO-MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 5% du MoO₃ et 5% du CoO

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
14:37:21	3027.2	-38.6	1.583	-3.031	0.135	0.4	146.5
14:37:50	2885.8	-40.2	1.584	-3.161	0.136	0.4	146.4
14:38:19	2918.6	-38.5	1.584	-3.026	0.134	0.4	146.4
14:38:48	2802.5	-39.9	1.583	-3.134	0.135	0.4	146.5
14:39:17	2891.5	-38.7	1.582	-3.041	0.136	0.4	146.5

Tableaux .V.5. Solution MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 10% du MoO₃

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
13:56:48	2819.4	-42.2	1.582	-3.319	0.161	0.5	146.5
13:57:19	2715.6	-41.8	1.584	-3.285	0.162	0.5	146.4
13:57:50	2985.0	-42.3	1.582	-3.323	0.158	0.5	146.4
13:58:20	2812.5	-41.7	1.582	-3.280	0.162	0.5	146.5
13:58:51	2999.8	-42.7	1.581	-3.357	0.162	0.5	146.6

Tableaux .V.6. Solution CoO-SiO₂-TiO₂ pour 10% du CoO

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
14:42:01	3161.9	-36.3	1.585	-2.849	0.164	0.5	146.4
14:42:30	2977.3	-39.5	1.583	-3.102	0.165	0.5	146.5
14:42:59	3142.2	-39.3	1.582	-3.085	0.164	0.5	146.5
14:43:28	3023.3	-37.6	1.582	-2.957	0.163	0.5	146.4
14:43:57	3032.1	-37.2	1.582	-2.924	0.164	0.5	146.5

Tableaux .V.7. Solution CoO-MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 10% du MoO₃ et 10% du CoO

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
15:07:30	3471.8	-40.2	1.583	-3.157	0.151	0.4	146.5
15:07:59	3436.7	-40.3	1.582	-3.164	0.151	0.4	146.5
15:08:27	3280.4	-40.6	1.584	-3.193	0.150	0.4	146.3
15:08:55	3288.2	-41.3	1.582	-3.247	0.148	0.4	146.4
15:09:23	3151.0	-41.1	1.583	-3.226	0.151	0.4	146.4

Tableaux .V.8. Solution MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 20% du MoO₃

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
10:56:43	2436.2	-32.2	1.584	-2.526	0.148	0.4	146.4
10:57:12	2514.3	-31.2	1.583	-2.454	0.150	0.4	146.4
10:57:40	2683.4	-32.0	1.583	-2.517	0.149	0.4	146.5
10:58:09	2683.0	-31.8	1.583	-2.501	0.150	0.4	146.4
10:58:38	2725.7	-31.5	1.584	-2.475	0.151	0.4	146.5

Tableaux .V.9. Solution CoO-SiO₂-TiO₂ pour 20% du CoO

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
11:27:37	2689.6	-31.5	1.584	-2.477	0.139	0.4	146.4
11:28:05	2676.0	-36.9	1.584	-2.897	0.140	0.4	146.5
11:28:34	3160.2	-34.8	1.583	-2.732	0.141	0.4	146.5
11:29:02	2851.3	-34.7	1.583	-2.727	0.139	0.4	146.4
11:29:31	2770.2	-33.6	1.583	-2.638	0.141	0.4	146.4

Tableaux .V.10. Solution CoO-MoO₃-SiO₂-TiO₂ pour 20% du MoO₃ et 20% du CoO

Time	KCounts	Zeta(mV)	StDev	Mob($\mu\text{mcm/Vs}$)	Cond.	Curr.(mA)	Voltage(V)
11:55:58	2735.5	-37.0	1.583	-2.906	0.131	0.4	146.5
11:56:28	2702.9	-38.1	1.583	-2.994	0.130	0.4	146.4
11:56:57	2793.7	-39.1	1.582	-3.077	0.132	0.4	146.5
11:57:26	2841.6	-42.8	1.582	-3.365	0.134	0.4	146.4
11:57:56	2843.5	-39.3	1.582	-3.085	0.134	0.4	146.5

L'analyse par CPG des produits de la réaction d'isomérisation

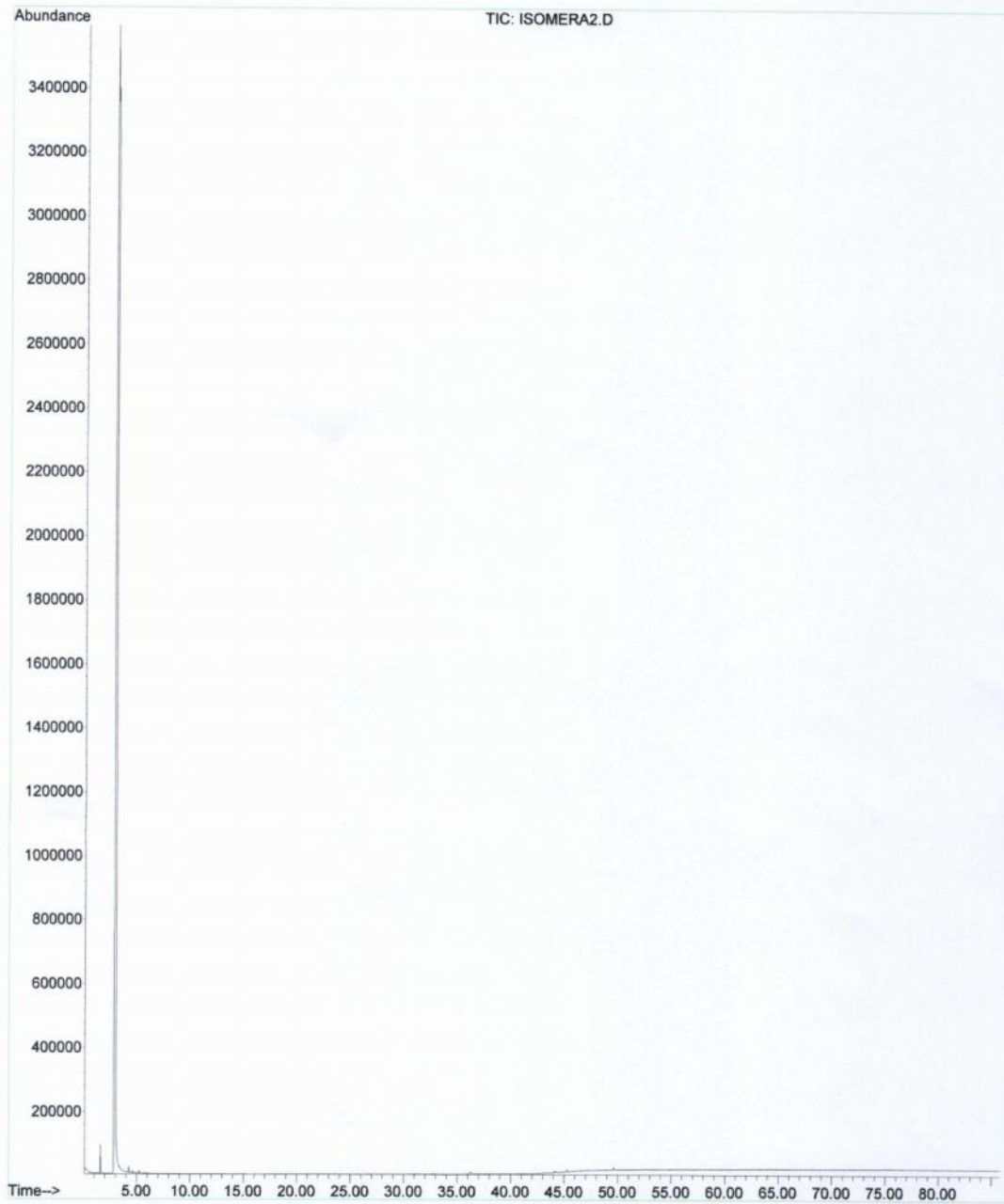


Figure VI. 1. CPG cyclohexane

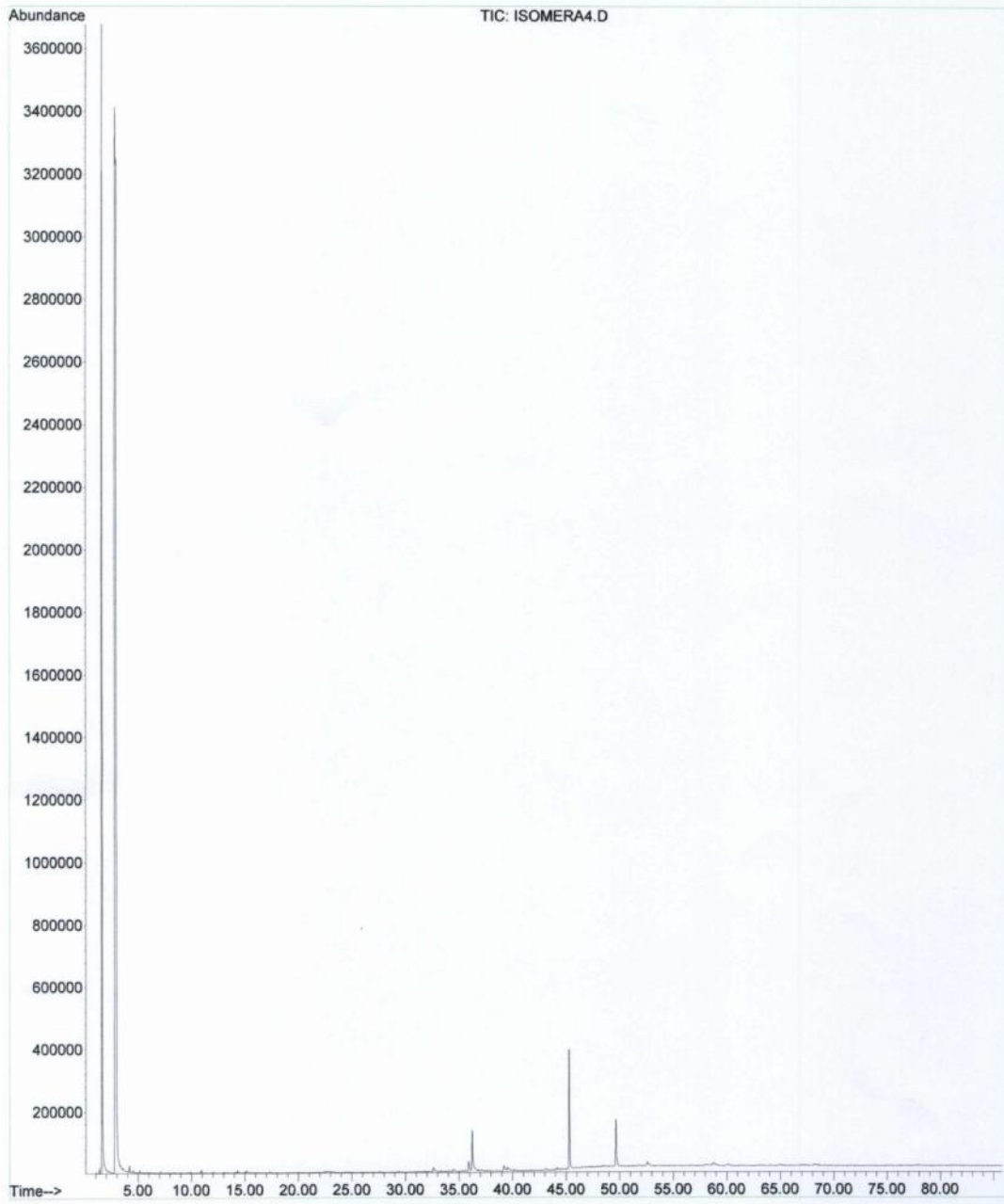


Figure VI. 2. CPG du produit sur le catalyseur nanostructurés SiO₂-TiO₂