

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie
Laboratoire de Physicochimie des Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences Exactes

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Sciences de la Matière Filière : Chimie
Spécialité : Chimie de l'Environnement

Présentée par
AKKAL Thilali

Thème

Synthèse et caractérisation de titanosilicates (TS-1) et application en catalyse hétérogène

Soutenue le : 08/07/2025

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr. M. BERKANI	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mr. A. SOUALAH	Professeur	Univ. de Bejaia	Rapporteur
Mr. A. SACHSE	D ^r /Chargé de Recherche	Univ. de Poitiers (France)	Co-rapporteur
Mme. K. KOUACHI	Professeur	Univ. de Bejaia	Examinatrice
Mr. L. MOUNI	Professeur	Univ. de Bouira	Examineur

Année Universitaire : 2024/2025

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été menés dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC), Faculté des Sciences Exactes de l'Université Abderrahmane Mira-Bejaia (Algérie) et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de l'Université de Poitiers (IC2MP, France).

Je tiens à présenter, mes remerciements les plus chaleureux à mes deux directeurs de thèse, Messieurs **Ahcène SOUALAH** Professeur à l'Université de Bejaia et **Alexander SACHSE** Docteur/ Chargé de Recherche à l'Université de Poitiers de m'avoir accueillie au sein de leurs Laboratoires et leurs équipes de recherches. Je leur suis très reconnaissante pour leur confiance, disponibilité, conseils, encouragements et leur patience. Merci pour le bagage scientifique riche que vous avez pu me transmettre tout au long de ce parcours.

Un grand MERCI à Alex, à qui je ne trouve pas les mots pour exprimer ma profonde gratitude pour sa gentillesse et l'accueil chaleureux au sein de son équipe, dans laquelle je ne me suis jamais sentie étrangère, merci pour l'autonomie et la latitude que tu m'as fait accorder.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **M. BERKANI**, Professeur à l'Université de Bejaia, d'avoir accepté de présider le jury de thèse,

Il m'est un grand plaisir de remercier Madame **K. KOUACHI**, Professeur à l'Université de Bejaia, et Monsieur **L. MOUNI**, Professeur à l'Université de Bouira, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien et le Ministère des Affaires Étrangères Français pour le soutien financier, par le biais du Projet TASSILI. Mes remerciements les plus chaleureux à Madame **M. LAFJAH** de m'avoir beaucoup aidé et facilité les démarches administratives.

Je souhaite témoigner ma reconnaissance aux membres des Laboratoires Algérien et Français,

En premier, Monsieur **Y. POUILLOUX**, directeur de l'Institut IC2MP de Poitiers, de m'avoir donné de la chance et l'honneur de réaliser la majeure partie de mes travaux au sein de son Institut.

À Madame **Isabelle BATONNEAU-GÊNER** et Monsieur **Ludovic PINARD** pour leur gentillesse, leur aide et leurs conseils, ainsi qu'à Madame **Christine CANAFF** pour sa disponibilité et sa bienveillance à ma sécurité au Laboratoire.

À l'ensemble du personnel de la plateforme technique PLATINA (**Jean-Do, Sandrine, Nadia, Sofie, Laetitia, Julie**) qui a largement contribué à l'avancement de ces travaux en me facilitant la caractérisation de mes échantillons. Je ne saurais passer sans remercier également les ingénieurs (**Michel et Claude**) et les verriers (**Jean-Jacques et Claude**) pour leur aide et leur sympathie !

Ma gratitude s'adresse également à Madame **Valérie Montouillout** du Laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI), CNRS, Orléans- France, pour avoir effectué l'analyse de mes échantillons en RMN.

Les trois années passées à Poitiers auraient pu être difficiles sans la présence de l'ensemble des doctorants avec qui j'ai partagé des moments mémorables, pour cela,

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Thibaud, avec qui j'ai partagé le même bureau et qui a toujours été là pour m'aider et me guider surtout durant les premiers temps de mon arrivée au Laboratoire. MERCI Thibaud !

Merci à Mohamed, Santiago, Joudia, Iane, Antoine, Nathan, Steven, Fatma, Maroua, Sirine et Amélia pour les moments que nous avons pu partager que ce soit au sein ou en dehors du Labo.

Je remercie Hugo de m'avoir appris à faire fonctionner la Chromatographie (CPG).

À mes collègues et proches Dihia, Keltoum, Fatiha, Imane. A, Imane. Z, Lamia, Macilia et Bouchra je vous adresse mes plus chaleureux remerciements pour votre soutien.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur **M. BOUHALI**, technicien du Laboratoire LPCMC pour sa disponibilité, son aide et sa sympathie.

Finalement, il m'est un devoir de remercier mes parents et mon frère qui ont toujours été à mes côtés, pour me soutenir et m'encourager à aller de l'avant pour atteindre mes objectifs, je ne pourrai jamais vous remercier assez pour tout ce que vous avez fait et continuer de faire pour moi. JE VOUS EN SUIS ETERNELLEMENT RECONNAISSANTE !!

À la mémoire de ma grand-mère paternelle et mon grand-père maternel partis durant mes années de thèse, que vos âmes reposent en paix et que le bon Dieu vous accorde une place dans son vaste paradis.

J'en oublie sûrement, donc, à tous ceux qui ont été toujours à mes côtés et à me soutenir, MERCI INFINIMENT !

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des Figures et Tableaux

Introduction Générale..... 1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I. Introduction	7
I.1. Qu'est-ce qu'une zéolithe ?	7
I.2. Structure des zéolithes	9
II. Zéolithes aluminosilicates	10
II.1. MCM-22 (MWW)	10
III. Les titanosilicates	12
III.1. TS-1 (MFI)	13
III.2. Ti-MWW (MWW)	16
IV. Modification des zéolithes : Traitement post-synthèse	18
IV.1. Désilication (traitement alcalin)	22
IV.2. Détitanation (traitement acide)	24
IV.3. Lixiviation aux fluorures (NH ₄ F)	25
IV.4. Méso-structuration avec NaOH-CTAB	26
V. Applications des zéolithes	27
VI. Conclusion	31
VII. Références	33

Chapitre II : Matériel et méthodes

I. Synthèse des zéolithes	52
I.1. Synthèse des zéolithes de type titanosilicates	52
I.1.1. Titanosilicate-1 (TS-1)	52
I.1.2. Synthèse du précurseur lamellaire de Ti-MWW : Parent (1)	53
I.1.2.1 Lavage acide du précurseur lamellaire	53
I.2. Synthèse des zéolithes de type aluminosilicates	54
I.2.1. Al-MCM-22	54
II. Modification post-synthèse des zéolithes parentes	56
II.1.1. Lixiviation au NH_4F	57
II.1.2. Désilication par NaOH	57
II.1.3. Traitement au HF	58
II.1.4. Méso-structuration avec NaOH-CTAB	59
III. Techniques de caractérisations physico-chimiques	60
III.1. Caractérisation des propriétés structurales	60
III.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	60
III.1.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible par Réflectance Diffuse (DRUV-Vis)	62
III.1.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)	63
III.1.4. Quantification de l'acidité de Lewis et Brønsted par adsorption de pyridine suivie par IR	64
III.1.5. Spectroscopie d'émission optique avec Plasma Couplée par Induction (ICP-EOS)	66
III.1.6. Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN)	66
III.2. Caractérisation des propriétés texturales	68

III.2.1. Adsorption-désorption d'azote à 77 K	68
III.2.2. Porosité à intrusion de mercure	74
III.3. Caractérisation des propriétés de morphologies	75
III.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	75
III.3.2. Microscopie électronique à transmittance (MET)	76
IV. Réactions catalytiques	76
IV.1. Oxydation de Méthylphényl sulfide (MPS, Thioanisole)	77
IV.2. Oxydation de dibenzothiophène (DBT)	77
IV.3. Les tests à blanc	77
V. Caractérisation des propriétés catalytiques	78
V.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	78
VI. Références.....	80

Chapitre III : Impact de la taille des cristallites sur l'activité catalytique de la TS-1

I. Introduction	84
II. Caractérisation des zéolithes parentes	86
III. Caractérisation des zéolithes hiérarchisées	90
IV. Test catalytique : Réaction de désulfuration par oxydation	95
V. Activité-Sélectivité	96
VI. Conclusion	99
VII. Références	100

Chapitre IV : Impact des traitements de la hiérarchisation sur la Ti-MWW

I. Introduction	107
II. Caractérisation des matériaux Parent et Parent Calciné	109
III. Caractérisation des matériaux Lavé au HNO ₃ et Lavé au HNO ₃ Calciné	116

IV. Test catalytique : oxydation de thioanisole et dibenzothiophène	127
IV.1. La sulfoxydation de méthylphényl sulfide, MPS	128
IV.2. La sulfoxydation de dibenzothiophène, DBT	132
V. Conclusion	135
VI. Références	137
 Chapitre V : Méso-structuration de MCM-22 par traitement alcalin assisté par tensioactif	
I. Introduction	144
II. Études des propriétés structurales et texturales	145
III. Études des propriétés chimiques	151
IV. Conclusion	156
V. Références.....	157
 Conclusion Générale et Perspectives	164
 Annexes	169
 Publications	178

Liste des abréviations

Aérosil200 : Dioxyde de silicium (SiO₂, commerciale) dotée d'une surface spécifique de 200 m²/g.

CCS : Coherent Crystal Size

CTAB : hexaCetylTriméthylAmmonium Bromide

DBT : DiBenzoThiophène

DRX : Diffraction des Rayons X

EFAI : Extra Framework Aluminum

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

HMI : Hexaméthylèneimine

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry

IR-FTIR : Infrarouge à Transformée de Fourier

IR-Pyridine : Infrarouge-Pyridine

IUPAC : International Union of Pure and Applyed Chemistry

IZA : International Zeolite Association

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

MPS : Méthylphenyl Sulfide

NH₄F: Fluorure d'ammonium

DFT : Density Functional Theory

PI : Piperidine

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

rpm : rotations par minute

TBOT : TetraButhylOrthoTitanate

TEOS : TetraEthylOrthoSilicate

TPAOH : TetraPropylAmmonium Hydroxide

UV-Vis : UltraViolet-Visible

1. Liste des Figures

Chapitre I :

Figure.I.1 : Mécanisme de formation de la structure zéolithique..... 8

Figure.I.2 : Structure MWW, système poreux 10 MR (a), les dimensions des couches lamellaires (MWW avant calcination) (b), les dimensions de la supercage 12 MR (c)..... 11

Figure.I.3 : Schéma de la formation de MCM-22C (3D) par la calcination du précurseur lamellaire MCM-22P(2D) 12

Figure.I.4 : (a) unité pentasil, (b) combinaison des unités pentasil (chaîne pentasil), (c) structure MFI finale (Ti- ZSM-5), (d) dimension des ouvertures des canaux de MFI 13

Figure.I.5 : Représentation des formules supposées pour les espèces Ti(IV), Ti(V) et Ti(VI) présentes dans les titanosilicates..... 14

Figure.I.6 : Les différentes réactions d'oxydations pouvant-être catalysées par TS-1 en présence de H₂O₂..... 15

Figure.I.7 : Schéma explicatif de l'évolution des espèces Ti dans la structure MWW durant le lavage acide 17

Figure.I.8 : Schéma représentant de l'état de coordination de Ti (IV) dans les sites parfait (a) et les sites défectueux (b) dans les zéolithes titanosilicates 17

Figure.I.9 : Représentation schématique de l'effet de la taille des pores sur la diffusion de molécules grossières (rouge) et de faible taille (noir) (a) et l'effet du diamètre des pores sur la diffusivité moléculaire (D) (b)..... 18

Figure.I.10 : Graphe explicatif de la variation de facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele..... **20**

Figure.I.11 : Schéma explicatif de l'impact du rapport molaire Si/Al sur la désilication et la mésoporosité de la zéolithe MFI (ZSM-5)..... **23**

Figure.I.12 : Schéma explicatif du mécanisme supposé de la formation des mésopores par traitement alcalin assisté NaOH/CTAB, **a** : zéolithe parente, **b** : lixiviation de silice de réseau, **c** : réarrangement des débris lixiviés par la formation de micelles, et **d** : retrait des molécules de CTAB par calcination et libération des mésopores..... **27**

Chapitre II :

Figure.II.1 : Schéma explicatif des différents traitements post-synthèse appliqués sur la Ti-MWW synthétisée **54**

Figure.II.2 : Schéma récapitulatif des différents traitements post-synthèse appliqués sur les quatre matériaux de Ti-MWW préparés **58**

Figure.II.3 : Méthode de détermination du volume microporeux et la surface externe par la méthode de t-plot..... **73**

Figure.II.4 : Processus de l'intrusion intra et inter-particulaire de mercure dans le matériau à analyser..... **75**

Chapitre III :

Figure.III.1. Diffractogrammes des rayons X des zéolithes parentes TS-1A et TS-1B (a) et vue agrandie de la région 2Thêta [7 -10] (b) **86**

Figure.III.2 : Images MEB des zéolithes parentes TS-1A (gauche) et TS-1B (droite).....	87
Figure.III.3 : Images MET de zéolithes parentes TS-1A (gauche) et TS-1B (droite)	87
Figure.III.4 : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K des zéolithes parentes TS-1A (a) et TS-1B (b)	88
Figure.III.5 : Spectres UV-Visible des zéolithes parentes TS-1A (a) et TS-1B (b)	89
Figure.III.6 : Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K des zéolithes TS-1A(a) et TS-1B (b) parentes et hiérarchisées	90
Figure.III.7 : Intrusion et extrusion de mercure sur TS-1A e TS-1AH	91
Figure.III.8 : Images MET des matériaux parents (TS-1A, TS-1B) et Hiérarchisés (TS-1AH, TS-1BH)	91
Figure.III.9 : Diffractogrammes des rayons X des zéolithes TS-1A(a) et TS-1B(b) parentes et hiérarchisées	92
Figure.III.10. Spectres UV-Visible des zéolithes TS-1A(a) et TS-1B(b) parentes et hiérarchisées	94
Figure.III.11. Spectres infrarouge de TS-1A (a) et TS-1B (b) des échantillons parents et hiérarchisés	94
Figure.III.12. Conversion de MPS en fonction du temps avec la TS-1A et TS-1B et sans catalyseur (a), la variation de la vitesse initiale et la productivité en fonction de la taille des cristallites (b)	97
Figure.III.13. Différence entre la voie d'oxydation de MPS à l'intérieur des micropores et dans les mésopores de TS-1	98

Chapitre IV :

Figure.IV.1. Diffractogrammes des rayons X (a) et spectres UV-Vis (b) des échantillons du parent avant et après hiérarchisation **110**

Figure.IV.2 : Diffractogrammes des rayons X (A) et spectres UV-Vis (B) du parent calciné avant et après hiérarchisation **111**

Figure.IV.3 : Représentation schématique du traitement alcalin appliqué sur une zéolithe complètement ou partiellement calcinée..... **111**

Figure.IV.4 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K du matériau parent avant et après hiérarchisation (a) et ses isothermes en échelle logarithmique (b) **115**

Figure.IV.5 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K du matériau parent calciné avant et après hiérarchisation (a) et ses isothermes en échelle logarithmique (b) **116**

Figure.IV.6 : Diffractogrammes des rayons X (a) et spectres UV-Vis (b) des échantillons du matériau Lavé au HNO₃ avant et après hiérarchisation. **117**

Figure.IV.7 : Diffractogrammes des rayons X (a) et spectres UV-Vis (b) des échantillons du matériau Lavé au HNO₃ avant et après hiérarchisation **118**

Figure.IV.8 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K (a) des matériaux Lavé au HNO₃ avant et après hiérarchisation et leurs isothermes en échelle logarithmique (b) **122**

Figure.IV.9 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K (a) des matériaux Lavé au HNO₃ Calciné avant et après hiérarchisation et leurs isothermes en échelle logarithmique (b)..... **122**

Figure.IV.10 : Images MET des matériaux parent(a, b) et Lavé au HNO₃ (c, d) **124**

Figure.IV.11 : Images MET des matériaux hiérarchisés Lavé au HNO₃-NH₄F (a, b) Lavé au HNO₃ Calciné- NH₄F (c, d) et Lavé au HNO₃ -NaOH (e, f) 126

Figure.IV.12 : Sulfoxydation de MPS en fonction du temps avec les matériaux Parent (a) et Parent Calciné (b) avant et après hiérarchisation 131

Figure.IV.13 : Oxydation de MPS en fonction du temps avec les matériaux Lavé au HNO₃ (a) et Lavé au HNO₃ Calciné (b) avant et après hiérarchisation 132

Figure.IV.14 : Oxydation de DBT en fonction du temps avec les différents matériaux préparés..... 133

Chapitre V :

Figure.V.1 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons étudiés à bas angles (à gauche) et angles élevés (à droite), MCM-22C (a), MCM-22-OH (b), MCM-22-OH/CTA-0,5 (c) et MCM-22-OH/CTA-6 (d) et MCM-22-OH/CTA-48 (e) 146

Figure.V.2 : Isothermes de physisorption de N₂ à 77 K (a) et la distribution de la taille des pores (b) de MCM-22C avant et après la hiérarchisation 147

Figure.V.3 : Images MET de MCM-22C (a), MCM-22-OH (b), MCM-22-OH/CTA-6 (c, d) et MCM-22-OH/CTA-48 (e, f) 149

Figure.V.4 : Spectres IR des étirements des groupements OH de MCM-22C avant et après les traitements de la hiérarchisation 152

Figure.V.5 : Spectres RMN de ²⁷Al et ²⁹Si de MCM-22C (a), MCM-22-OH (b), MCM-22-OH/CTA-0,5 (c), MCM-22-OH/CTA-6 (d) et MCM-22-OH/CTA-48 (e) 154

Figure.V.6 : Emplacement des huit sites T dans le réseau cristallin de la zéolithe MCM-22..... 155

2. Liste des Tableaux

Chapitre I :

Tableau.I.1 : Les différentes stratégies appliquées pour la création de la mésoporosité dans les zéolithes 21

Chapitre II :

Tableau.II.1. Produits chimiques utilisés : fournisseurs et pourcentage de pureté 56

Tableau.II.2 : Appellation des différents échantillons de Ti-MWW obtenus après la hiérarchisation 59

Tableau.II.3 : Attribution des différentes bandes de vibrations IR détectées après adsorption de pyridine sur une zéolithe acide 65

Tableau.II.4 : Classification des différents types d'isothermes de physisorption selon IUPAC..... 70

Chapitre III :

Tableau.III.1 : Propriétés texturales et chimiques des zéolithes parentes 89

Tableau.III.2 : Les propriétés texturales et chimiques des échantillons préparés 93

Tableau.III.3 : Propriétés catalytiques des TS-1 parents et hiérarchisés 98

Chapitre IV :

Tableau.IV.1 : Propriétés texturales et chimiques des matériaux Lavé au HNO₃ et Lavé au HNO₃ Calciné avant et après hiérarchisation 114

Tableau.IV.2 : Propriétés texturales et chimiques des matériaux Lavé au HNO₃ et Lavé au HNO₃ Calciné avant et après hiérarchisation 120

Tableau.IV.3 : Propriétés catalytiques des catalyseurs dans la sulfoxydation de MPS 130

Tableau.IV.4 : Propriétés catalytiques des catalyseurs dans la sulfoxydation de MPS et DBT 134

Chapitre V :

Tableau.V.1 : Propriétés texturales des matériaux avant et après la hiérarchisation 147

Tableau.V.2 : Propriétés chimique de MCM-22 avant et après la hiérarchisation..... 151

Tableau.V.3 : Pourcentage des différentes espèces de l'Al 155

Tableau.V.4 : Les proportions en Al dans les différents sites T 155

Introduction Générale

Introduction Générale

Zéolithes ou tamis moléculaires, sont des matériaux minéraux microporeux (de taille des pores inférieure à 2 nm)[1,2], de structure parfaitement cristallisée et bien définie. Depuis leur découverte, les zéolithes ont pris une place primordiale dans différents secteurs industriels et ont déployé une nouvelle voie en catalyse hétérogène, en tant qu'adsorbants, catalyseurs, voire même d'excellents échangeurs d'ions. En raison de leurs stabilité thermique et hydrothermique, ces zéolithes peuvent être régénérées et réutilisées dans plusieurs cycles catalytiques.

La première industrialisation de ces matériaux en 1960, la Faujasite (FAU), a supplanté la silice et l'alumine dans le Craquage Catalytique des Fluides (FCC) des distillats lourds du pétrole[3]. Afin d'élargir le domaine d'applications de ces matériaux, la modification des propriétés structurales, texturales, et par conséquent catalytiques étaient une solution prometteuse. En effet, plusieurs zéolithes ont été mises sur le marché soit par la synthèse de nouvelles structures ou par la modification de la composition chimique des structures déjà existantes, comme la substitution isomorphe par des hétéroatomes (P, Ti, Fe,...etc.).

Les zéolithes substituées au titane (Ti) ont suscité beaucoup d'intérêt dans les procédés d'oxydation, en raison de leur activité catalytique importante dans des conditions douces, utilisant le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme oxydant propre et respectueux de l'environnement.

En outre, depuis la découverte de la titanosilicate, TS-1 isotype MFI, en 1983[4], d'autres zéolithes comme la Ti-MWW (MWW), Ti-Beta (BEA) et Ti-MOR (MOR),...etc., ont vu le jour. Parmi ces matériaux la TS-1 et la Ti-MWW ont démontré leur efficacité dans des

applications clés telles que l'époxydation des alcènes, l'hydroxylation du phénol, l'ammoximation des cétones, l'oxydation des aromatiques et la désulfuration oxydative des sulfures[5]. De part, sa structure rigide et ses propriétés d'oxydoréduction, la TS-1 est le catalyseur le plus utilisé industriellement[6]. La Ti-MWW se distingue par sa structure lamellaire bidimensionnelle ainsi que son système poreux unique, comportant des supercages et des coupes latérales exposées à la surface externe.

Néanmoins, le système microporeux des zéolithes impose des contraintes de diffusion importantes vis-à-vis des molécules encombrantes, ce qui ralentit fortement la diffusion vers et depuis les sites actifs présents à la surface interne des canaux.

Pour remédier aux limitations diffusionnelles, deux principales stratégies permettant de réduire les chemins de diffusion ont été développées[7–9] :

- La synthèse des nanozéolithes (taille des cristaux inférieure à 100 nm).
- La hiérarchisation des zéolithes par l'introduction d'une porosité supplémentaire intra - cristalline, avec une taille des pores dépassant 2 nm. Cette dernière, peut être effectuée par incorporation des agents de la hiérarchisation, visant principalement la lixiviation sélective des atomes (Si, Al, Ti, ...etc.) constituant le réseau cristallin de la zéolithe.

Ces travaux de thèse ont été menés dans le but de synthétiser des zéolithes de types titanosilicates présentant des propriétés texturales et catalytiques améliorées, en utilisant des méthodes de synthèse et hiérarchisation simples, rentables, non couteuses et surtout non destructives.

Cette thèse est constituée de cinq chapitres, dont le **1^{er} chapitre** fait l'objet d'une synthèse bibliographique permettant de présenter l'état de l'art concernant la synthèse, modification et activité catalytique des zéolithes d'une manière générale et des titanosilicates en particulier.

Le **chapitre II** présente les méthodes de synthèse des différents matériaux élaborés ainsi que la description des méthodes de caractérisation et les appareils utilisés.

Le **chapitre III** fait l'objet de la synthèse, modification des propriétés texturales et catalytiques de la zéolithe TS-1 de structure **MFI** en utilisant des méthodes de synthèse simples et son utilisation comme catalyseur dans l'oxydation de méthylphényl sulfide (MPS).

Le **chapitre IV** est consacré à l'étude de l'impact des différents traitements de la hiérarchisation sur la zéolithe Ti-MWW.

Le **chapitre V** est dédié à l'étude cinétique de l'impact de la méso-structuration, une technique de la hiérarchisation récemment élaborée, sur les zéolithes de structure **MWW**.

Références

- [1] A. Maghfirah, M.M. Ilmi, A.T.N. Fajar, G.T.M. Kadja, A review on the green synthesis of hierarchically porous zeolite, *Materials Today Chemistry* 17 (2020) 100348. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100348>.
- [2] N. Kordala, M. Wyszowski, Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications, *Molecules* 29 (2024) 1069. <https://doi.org/10.3390/molecules29051069>.
- [3] J. Weitkamp, L. Puppe, eds., *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*, Springer, New York, 1999.
- [4] Taramasso M, Perego G, Notari B (1983) US 4410501.
- [5] P. Wu, M. He, Y. Liu, H. Xu, L. Xu, *MWW-Type Titanosilicate: Synthesis, Structural Modification and Catalytic Applications to Green Oxidations*, 1st ed. 2013, Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39115-6>.
- [6] H. Luan, C. Xu, Q. Wu, F.-S. Xiao, Recent advances in the synthesis of TS-1 zeolite, *Front Chem* 10 (2022) 1080554. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1080554>.
- [7] S. Mintova, J.-P. Gilson, V. Valtchev, Advances in nanosized zeolites, *Nanoscale* 5 (2013) 6693. <https://doi.org/10.1039/c3nr01629c>.
- [8] E. Koohsaryan, M. Anbia, Nanosized and hierarchical zeolites: A short review, *Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 447–467. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61038-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61038-5).
- [9] V. Valtchev, S. Mintova, Hierarchical zeolites, *MRS Bull.* 41 (2016) 689–693. <https://doi.org/10.1557/mrs.2016.171>.

Chapitre I :

Synthèse Bibliographique

Ce chapitre présente une revue sur les zéolithes, de leur synthèse jusqu'à l'application en tant que catalyseurs hétérogènes acides ou redox dans diverses réactions. En premier lieu des généralités sur : la synthèse, la modification post-synthèse, les propriétés texturales ainsi que catalytiques seront exposées brièvement. Par la suite, une deuxième partie sera dédiée à la présentation des zéolithes de type titanosilicates, dans laquelle nous citerons leurs applications et détaillerons la différence entre ces dernières et les aluminosilicates et leurs choix dans ce travail de thèse.

I. Introduction

Zéolithe, appellation venant de la combinaison des mots grecques « zeo » et « lithos » qui signifient respectivement « bouillir » et « pierre », donnée à des matériaux minéraux d'origine de basalte et dépôts sédimentaires. En 1756 le minéralogiste suédois Axel Frederik Crönstedt découvre la stibillite et remarque qu'en la chauffant, celle-ci dégage une quantité considérable de vapeur d'eau, d'où leur appellation « zéolithe » [1–3]. Aujourd'hui 66 zéolithes naturelles ont été découvertes. Néanmoins, celles-ci présentent souvent des impuretés, tels que le quartz, et des défauts de structures remarquables.

Les travaux de Barrer et Milton entre les années 1948 et 1959 présentent un point d'inflexion dans l'histoire des zéolithes avec la mise au point des protocoles expérimentaux permettant de synthétiser les zéolithes dans des conditions similaires à celles de la formation de leurs homologues naturelles, y compris l'analogue synthétique de la zéolithe minérale Mordenite [4–6].

I.1. Qu'est-ce qu'une zéolithe ?

Les zéolithes, sont des matériaux aluminosilicates microporeux de structure bien définie et parfaitement cristallisée. Ces matériaux sont formés par l'arrangement périodique tridimensionnel et régulier de tétraèdres TO_4 , (SiO_4 ou AlO_4^-) reliés par un atome d'oxygène en sommet, constituant une structure microcristalline uniforme. L'arrangement de $n\text{TO}_4$ (où n est supérieur à 6) engendre des pores de taille inférieure à 2 nm, donnant lieu à des cages, cavités et canaux cohéremment distribués dans le matériau (Figure.I.1). La variation des dimensions du réseau poreux (cages, cavités et canaux) génère de différentes structures zéolithiques. Chaque structure est désignée par un code spécifique constitué de trois lettres, correspondant

généralement soit au nom de l'équipe de recherche origine de cette découverte ou à celui du minéral (exemple : EMT (EMC-2): Ecole de Mulhouse Chimie two, FAU : Faujasite, MOR : Mordenite et MFI (ZSM-5): Mobil Five) [7], jusqu'à ce jour, l'IZA (International Zeolites Association) a pu recenser plus de 250 structures zéolithiques naturelles et synthétiques.

Les zéolithes aluminosilicates sont formées par la combinaison des unités primaires de SiO_4 et AlO_4^- donnant une structure anionique compensée par des cations métalliques présents en extra-réseau, menant à la formule chimique des zéolithes $\text{A}_{x/n}[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2]_m \text{H}_2\text{O}$, avec **A** : cation métallique compensateur de valence **n**. Ces cations et les molécules d'eau occupent les canaux et les cavités [8].

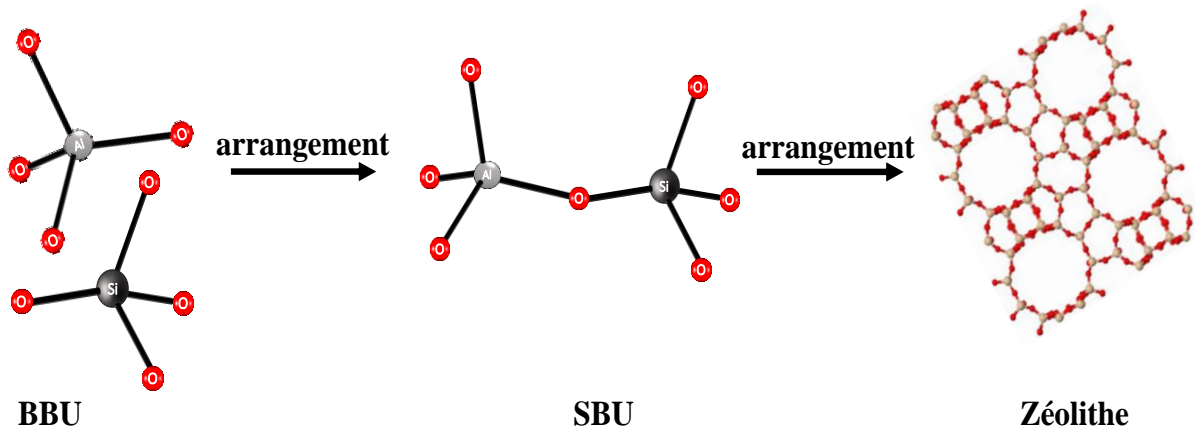


Figure.I.1. Mécanisme de formation de la structure zéolithique.

Durant le début des années 1980, des zéolithes comportant d'autres atomes ont été développés, comme les aluminophosphates (AlPO_n), silicoaluminophosphate (SAPO), métaloaluminophosphate (MeAPO) et métalosilicates (Fe-silicate, B-silicate, Ti-silicate, ...etc.), où les atomes de l'Al et/ou Si sont totalement ou partiellement substitués par d'autres métaux, trivalents (Fe, B, Ga, ...etc.), tétravalents (Ge, Ti, Zr, ...etc.) ou pentavalents (P, As) [8–10]. Ces matériaux sont communément appelés zéotypes, possèdent des propriétés

structurelles similaires ou proches de celles des aluminosilicates, mais des propriétés texturales, chimiques ainsi que catalytiques distinctes. La substitution des hétéroatomes dans le réseau cristallin possédant des tailles atomiques différentes à celle de Si ou Al, conduit à une légère modification des paramètres de ce réseau (expansion ou contraction du réseau). Dans ce type de matériaux, on peut citer l'exemple le plus courant, de la ZSM-5 (appartenant aux aluminosilicates) et la TS-1 (titanosilicates), issues de la même topologie MFI, mais d'une composition chimique différente, où les atomes d'Al de ZSM-5 sont complètement remplacés par le Ti dans la TS-1, par conséquent, des propriétés catalytiques différentes (ZSM-5 : propriétés acides, et la TS-1 des propriétés redox) et des domaines d'applications distincts.

I.2. Structure des zéolithes

La structure microcristalline des zéolithes se forme principalement par la combinaison des unités de construction primaires TO_4 (appelées en anglais **BBU** : Basic Building Unit) en unités secondaires (**SBU** : Secondary Building Units), qui s'auto-associent à leur tour pour former des composites plus développées (polyèdres, cages) appelées (**CBU** : Composite Building Unit). L'assemblage des unités CBU et certaines entités de SBU forment le réseau cristallin caractéristique de zéolithe. De plus, les unités SBU sont souvent utilisées pour classer et décrire les différentes structures zéolithiques selon leur ouverture des pores. Par exemple, l'unité de sodalite, désignée par (SOD) en forme de cage de $[\mathbf{4}^6\text{-}\mathbf{6}^8]$ est construite de six anneaux de quatre atomes T et huit anneaux de six. Pour cela, la classification est effectuée selon le nombre d'atomes constituant les anneaux (ouverture des pores), par conséquent, les zéolithes à petits, moyens et larges pores sont constituées par 8 (de diamètre libre de 0,3 – 0,45 nm), 10 (0,45 - 0,6 nm), et 12 (0,6 - 0,8 nm) atomes T respectivement [11]. En revanche, la diffusion

des molécules à l'intérieur des anneaux de 6T et moins (3, 4 et 5) dont la taille des pores est inférieure à 0,2 nm est très restreinte [12].

II. Zéolithes aluminosilicates

II.1. MCM-22 (MWW)

La MCM-22 (Mobil Compositions Matter-twenty-two) d'où le code accordé à cette structure MWW détient son nom (MCM-22 (twenty two)) [7]. Cette zéolithe a été synthétisée pour la première fois par le groupe Mobil en 1990 [13], et cristallise dans un système hexagonal avec des paramètres de maille: $a = 1,43900$ nm; $b = 1,43900$ nm et $c = 2,51980$ nm [14–16].

La MCM-22 présente une structure lamellaire constituée d'un système poreux fascinant, combinant les pores à taille moyenne (10 MR) et à larges pores (12 MR), dont le premier s'agit des canaux sinusoïdaux bidimensionnels de 10 MR portant un diamètre libre de (0,40 x 0,59 nm), et le second est composé de supercages de 12 MR (de diamètre libre 0,71 et 1,82 nm de hauteur), interconnectées par des canaux de 10 MR (0,4 x 0,54 nm) [17]. Les canaux sinusoïdaux forment un réseau poreux intra-feuillets, tandis que les supercages sont situées entre les feuillets (inter-feuillets) qui sont reliées entre elles par des ponts d'oxygène (Figure.I.3). En outre, ces dernières n'étant accessibles qu'à travers les canaux de 10 MR. Par ailleurs, des poches latérales de 12 MR de diamètre de 0,7 nm existent à la surface des cristallites [18,19] (Figure.I.2), et sont considérées comme espaces ouverts dans différentes réactions comme : les réactions de disproportionnement du toluène [20,21] et l'alkylation du benzène [22].

La zéolithe MCM-22 conventionnelle présente une structure 3D, obtenue principalement par la calcination du précurseur lamellaire 2D, au cours de laquelle la

déshydratation (élimination des molécules de H₂O de l'espace inter-feuillets) et la condensation des feuillets de la zéolithe parente ont eu lieu (Figure.I.3). La structure poreuse exceptionnelle de MCM-22 et ses propriétés acides impressionnantes, lui ont apporté un grand intérêt dans l'application industrielle pour la production de cumène et l'éthylbenzène par l'alkylation du benzène [23,24], alkylation du toluène [25],... etc.

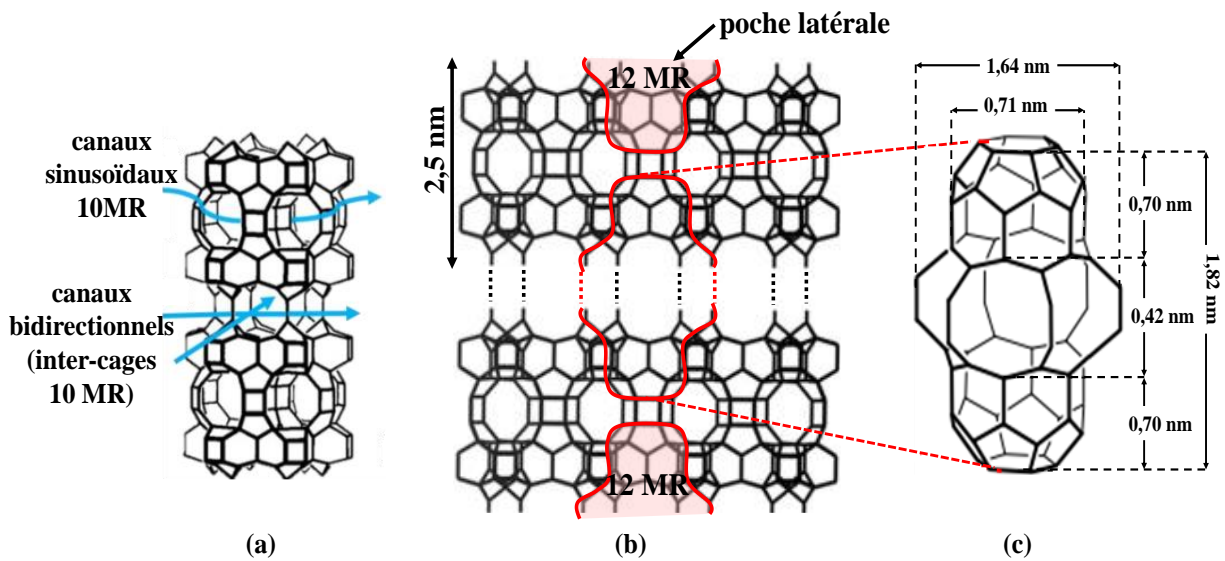


Figure.I.2. La structure MWW, système poreux 10 MR (a), les dimensions des couches lamellaires (MWW avant calcination) (b), les dimensions de la supercage 12 MR (c) [6,26–28].

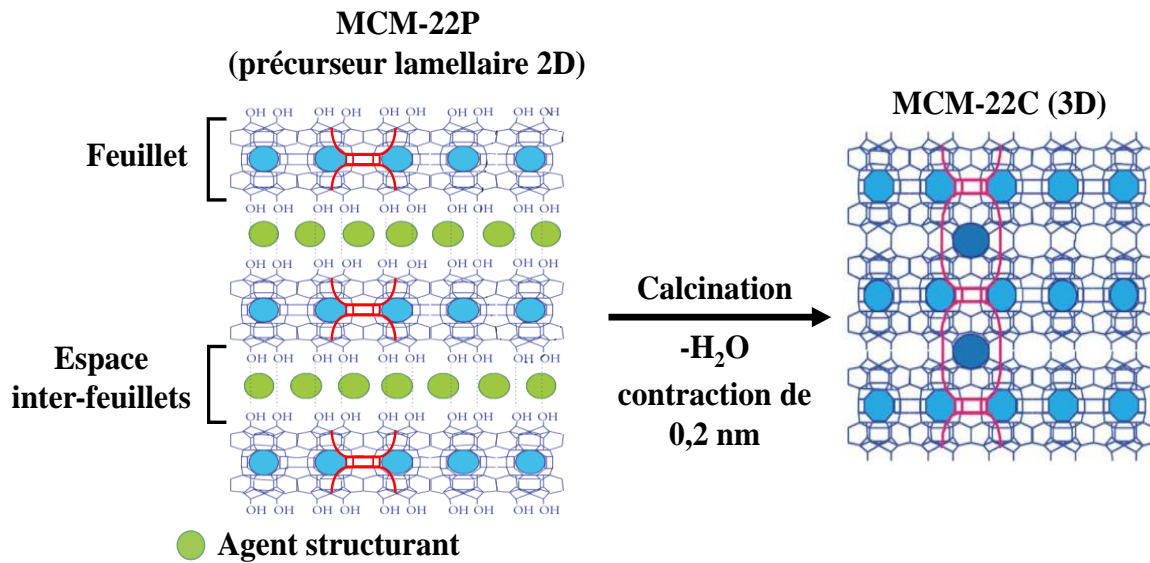


Figure.I.3. Schéma de la formation de MCM-22C (3D) par la calcination du précurseur lamellaire MCM-22P(2D) [29].

III. Les titanosilicates

L'oxydation des molécules organiques dans des conditions douces est une réaction très complexe qui est généralement effectuée dans des systèmes enzymatiques, ou en ajoutant l'oxygène moléculaire ou le peroxyde d'hydrogène. Cependant cette approche ne permet que d'obtenir des rendements très faibles et une activité très limitée par rapport au coût de l'oxydant ce qui rend la réaction plus compliquée à l'échelle industrielle [30]. En 1983 l'industrie pétrochimique a introduit un nouveau type de matériaux appelés « titanosilicates ». Ces matériaux sont des zéolithes (appelés aussi zéotype), possédant une morphologie similaire à celles des aluminosilicates, avec une substitution totale de l'Al (+III) par le Ti (+IV). Ces matériaux ont suscité beaucoup d'intérêt pour leurs remarquables propriétés catalytiques dans l'oxydation sélective des molécules organiques (alcane, alcène, alcool, aromatique, ... etc.) dans des conditions douces ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 bar), en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant, donnant de H₂O comme seul sous-produit de réaction.

III.1. La TS-1 (MFI)

La TS-1, une abréviation venant de Titanium-substituted Silicalite-1 [31], synthétisée pour la première fois par la substitution des atomes de titane dans le réseau cristallin de la Silicalite-1, zéolithe de structure MFI et purement silicique. La TS-1 (ou Ti-ZSM-5) est la zéotype apparentée de ZSM-5, elle cristallise dans un système orthorhombique avec des paramètres de maille: $a = 2,0111 \text{ nm}$, $b = 1,9917 \text{ nm}$, $c = 1,3385 \text{ nm}$ [32] qui sont en corrélation avec la teneur en Ti composant le réseau cristallin de la zéolithe [33]. La structure MFI, est principalement construite par les unités de pentasil [5⁸] qui s'arrangent entre elles pour former un réseau cristallin tridimensionnel (3D). En outre, cet arrangement crée un système de deux canaux croisés (droit et sinusoïdal (zig-zag)) interconnectés avec des ponts d'oxygène d'un angle de 150°. La structure poreuse de ces canaux présente une ouverture de 10 MR et des diamètres libres de 0,53-0,56 nm (canaux droits) le long du plan [010] et 0,51- 0,55 nm (canaux sinusoïdaux) selon [100] (Figure.I.4).

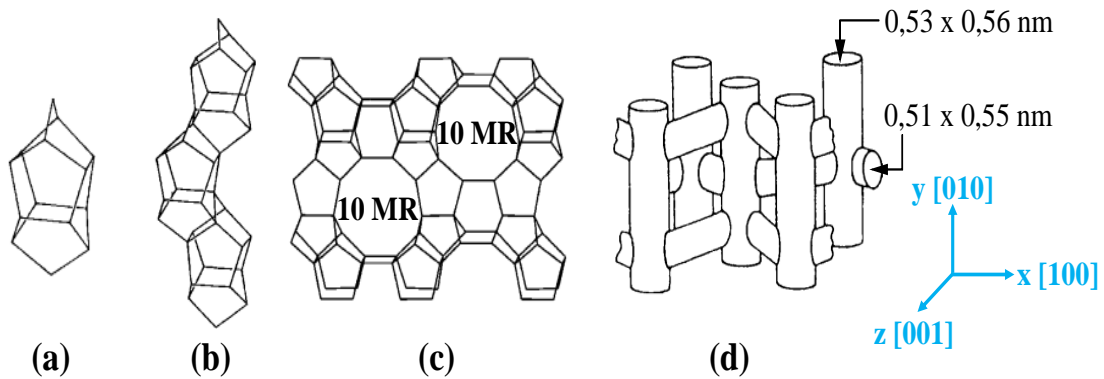


Figure.I.4. (a) unité pentasil, (b) combinaison des unités pentasil (chaîne pentasil), (c) structure MFI finale (Ti- ZSM-5), (d) dimension des ouvertures des canaux de MFI.

La TS-1 combine à la fois les propriétés oxydantes, qui sont appropriées au titane inséré dans son réseau cristallin, à l'hydrophobicité dans le milieu aqueux et le réseau poreux de la structure MFI [30,34]. La synthèse de ce matériau est faite par la substitution de Ti dans le réseau cristallin de Silicalite-1 (S-1), donnant de nouvelles propriétés chimiques à la zéolithe primitive (S-1). Selon les conditions de synthèse de la zéolithe (source et quantité de Ti, conditions opératoires de synthèse et de la cristallisation, ... etc.), le Ti peut avoir deux différents états de coordination, Ti (IV) de réseau et Ti (VI) de l'extra-réseau (Figure.I.5) qui se transforme en anatase après calcination du matériau et contribue à la décomposition indésirable et non productive de H₂O₂. Les différentes espèces de Ti sont habituellement détectées par UV-Vis présentant des bandes d'adsorption vers 210-220, 260-270 et 330 nm correspondant au Ti(IV), Ti(VI) et anatase respectivement.

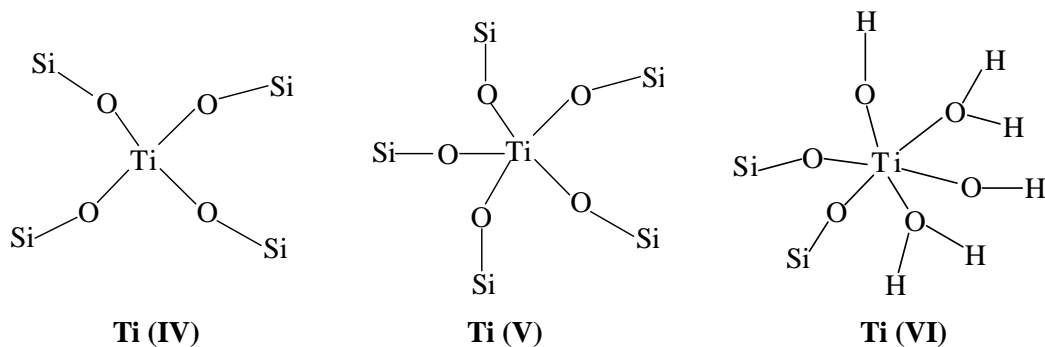


Figure.I.5. Représentation des formules supposées pour les espèces Ti(IV), Ti(V) et Ti(VI) présentes dans les titanosilicates [35].

Depuis sa découverte en 1983 [36], la TS-1 est devenue le catalyseur le plus prometteur pour l'oxydation des molécules organiques dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement. Il a été prouvé que la TS-1 présente une activité catalytique meilleure que les matériaux à moyens et à larges pores (Ti-Beta et Ti-MCM-41) lors de l'oxydation de petites molécules [37,38]. Cependant, la chute de l'activité catalytique de TS-1 pour l'oxydation des

molécules encombrantes est aussi remarquable, et donc la TS-1 microporeuse reste prisonnière de la taille restreinte de ses pores (0,55 nm) ce qui limite largement son application aux molécules organiques (de taille $\leq 0,55$ nm), linéaires ou monosubstituées tels que le phénol, l'anisole, thioanisole, et l'aniline,...etc., [31,34] (Figure.I.6).

En outre, l'amélioration de l'activité catalytique par le développement des systèmes poreux hiérarchiques (contenant des micro-mésopores ou micro-méso-macropores) dans la TS-1 est devenue un objectif majeur. À cet effet, plusieurs stratégies de traitements post-synthèse ont été développées et appliquées à cette structure (désilication, détitanation, méso-structuration,...etc, qui entre autres, seront amplement détaillés dans la section suivante).

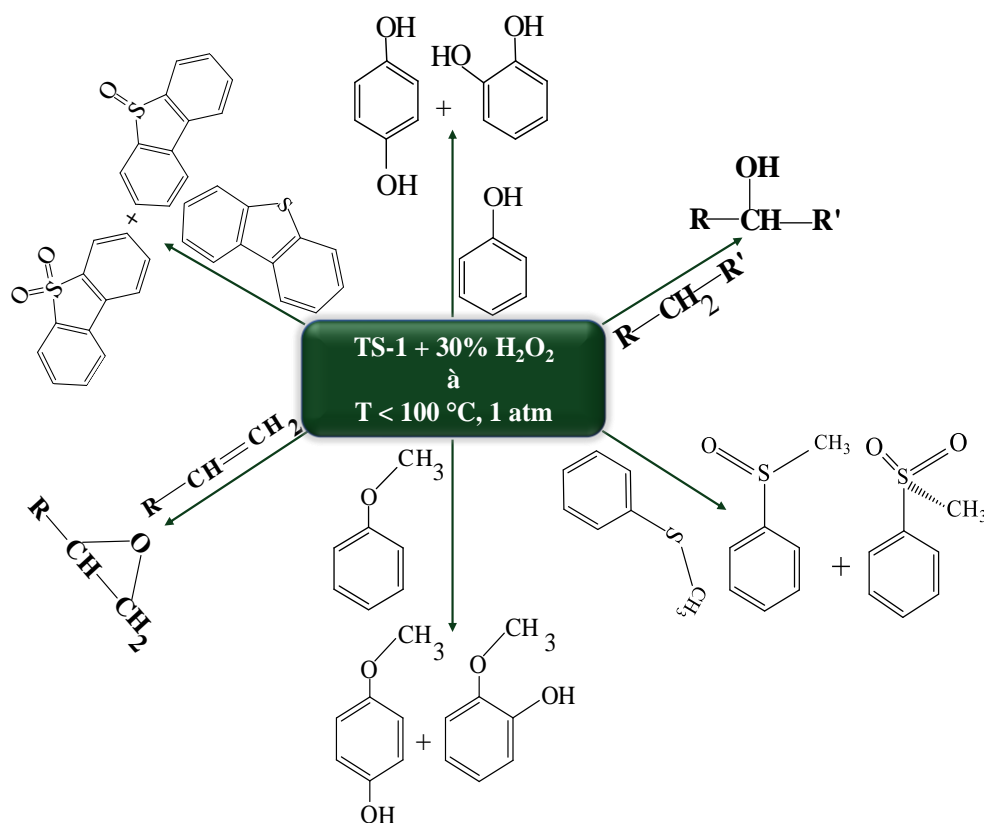


Figure.I.6. Les différentes réactions d'oxydations pouvant-être catalysées par TS-1 en présence de H₂O₂.

III.2. Ti-MWW (MWW)

La Ti-MWW de topologie MWW (connue généralement sous le nom de Ti-MCM-22), une zéolithe titanosilicate à pores moyens de structure lamellaire bidimensionnelle identique à celle de MCM-22 avec la substitution de Ti dans son réseau cristallin. Néanmoins, la synthèse directe de Ti-MWW n'était pour longtemps pas possible, passant par le greffage des titanocènes dans la Ti-ITQ-2. En effet, l'insertion des atomes de Ti dans la structure MWW par la synthèse hydrothermale directe s'est avérée beaucoup plus compliquée. Pour y parvenir, l'ajout de l'acide borique (H_3BO_3) comme agent du support de cristallisation dans le gel de synthèse s'est avéré indispensable, une astuce inspirée de la méthode de synthèse de la zéolithe ERB-1 de structure MWW. Contrairement, aux zéolithes titanosilicates fréquentes (TS-1, Ti-Beta, Ti-MOR, ...etc.), le spectre UV-Visible correspondant au précurseur lamellaire Ti-MWW révèle une bande d'absorption intense vers 260 nm indiquant une présence significative d'espèces TiO_6 en extra-réseau, après calcination directe du précurseur ces espèces se condensent pour former une phase anatase plus stable, qui à son tour, contribue à la décomposition non-productive de H_2O_2 et inhibe l'oxydation des substrats désirés.

En raison de la plus grande tendance de titane à se polymériser en oxyde de titane, sous air, et les fortes interactions entre les atomes de bore et l'azote constituant l'agent structurant (comme la pipéridine et l'hexaméthylèneimine), l'introduction de titane dans le réseau cristallin de la structure MWW lors de la synthèse est ralentie. Cela entraîne la formation excessive des espèces TiO_6 dans la Ti-MWW lamellaire (Figure.I.7.A), indépendamment de la teneur en titane [39]. À cet effet, le lavage acide du précurseur est devenu l'étape indispensable du processus de la synthèse d'une Ti-MWW hautement active. Il est à noter que le lavage acide peut également changer le microenvironnement des espèces de Ti (IV) du réseau. Des études ont prouvé que ce processus élimine non seulement la totalité de TiO_6 mais aussi une partie

majeure du Bore (B(IV)) de la charpente libérant ainsi l'accès aux sites actifs (TiO_4) du réseau [40]. L'élimination des espèces B (IV) est accompagnée d'une désilication autour des espèces $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ (Figure.I.7.B) conduisant à la formation des sites $\text{Ti}(\text{OSi})_3\text{OH}$ défectueux (Figure.I.7.C). Ces sites sont considérés aussi des sites ouverts et facilement accessibles via les groupements hydroxyles (Figure.I.8) [41].

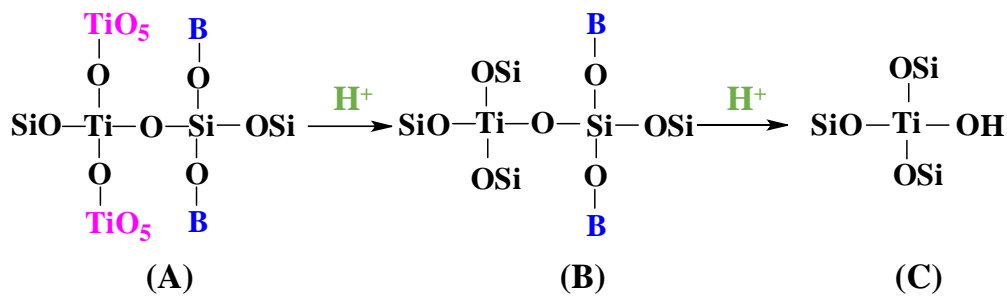


Figure.I.7. Schéma explicatif de l'évolution des espèces Ti dans la structure MWW durant le lavage acide [41].

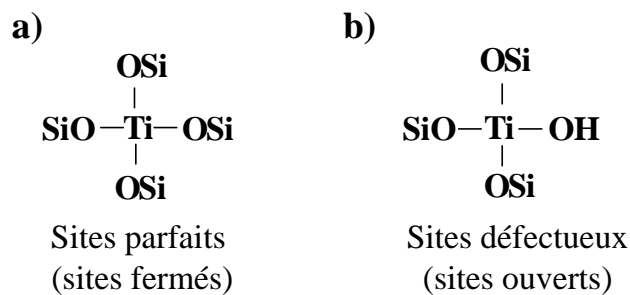


Figure.I.8. Schéma représentant de l'état de coordination de Ti (IV) dans les sites parfait (a) et les sites défectueux (b) dans les zéolithes titanosilicates [42].

En termes d'activité, la Ti-MWW présente des performances catalytiques supérieures à celles de ses homologues, TS-1 et Ti-Beta,...etc., dans l'oxydation de certaines molécules organiques. Cette activité exceptionnelle est liée à sa structure poreuse unique comportant des

supercages et des coupes latérales de 12 MR à la surface externe des feuillets. Ces espaces pourraient offrir suffisamment d'espaces pour l'oxydation des molécules encombrantes.

IV. Modification des zéolithes : Traitement post-synthèse

Le système microporeux des zéolithes impose des restrictions de diffusion importantes induisant à une diffusion intracrystalline (appelée également la diffusion configurationnelle ou régime diffusionnel) (Figure.I.9) des molécules organiques, de taille similaire à celle des micropores, aux sites actifs internes. À cet effet, les réactifs se transforment en sous-produits indésirables qui se condensent à l'intérieur des pores entraînant la formation du coke et la désactivation rapide du catalyseur. D'autre part, les matériaux à larges pores révèlent un régime stationnaire présentant une diffusion moléculaire (macroporeux) et/ou Knudsen (mésoporeux) où aucune contrainte de diffusion n'est relevée. Dans ce cas, l'utilisation du catalyseur est considérée optimale et tous les sites actifs sont accessibles, ce qui améliore largement les performances catalytiques de ces matériaux.

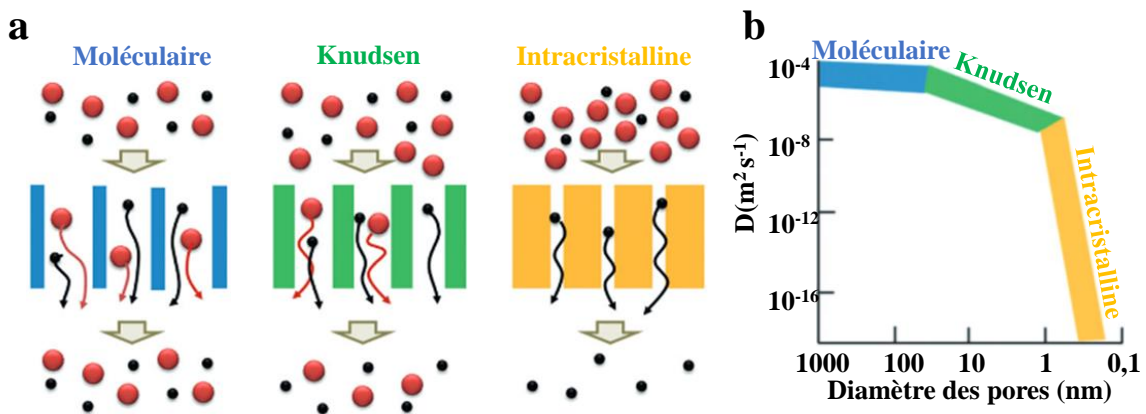


Figure.I.9. Représentation schématique de l'effet de la taille des pores sur la diffusion de molécules grossières (rouge) et de faible taille (noir) (a) et l'effet du diamètre des pores sur la diffusivité moléculaire (D) (b) [43].

De plus, les limitations de diffusion dans les matériaux microporeux conduisent à l'utilisation partielle du catalyseur, donnant des valeurs de facteur d'efficacité très faibles (Figure.I.10). Plus précisément, le facteur d'efficacité relie la vitesse de réaction observée à la vitesse chimique intrinsèque, celui-ci est donnée par l'**équation.I.1(b)** et peut-être tracé en fonction du module de Thiele. Le module de Thiele à son tour dépend de la longueur du chemin diffusionnel, du coefficient de diffusion effectif et de la vitesse intrinsèque.

$$\left. \begin{aligned} \eta &= \frac{r_{\text{observée}}}{r_{\text{intrinsèque}}} \dots\dots\dots \text{(a) facteur d'efficacité.} \\ \phi &= \frac{r_{\text{intrinsèque}}}{r_{\text{diffusion}}} = L \sqrt{\frac{k_v}{D_{\text{eff}}}} \dots\dots \text{(b) module de Thiele.} \end{aligned} \right\} \eta = \frac{\tan \phi}{\phi} \quad \text{(équation.I.1)}$$

Où : η : facteur d'efficacité

Φ : module de Thiele

r (observée, intrinsèque et diffusion) : vitesses observée, intrinsèque et diffusion.

L : Longueur de chemin de diffusion

D_{eff} : coefficient de diffusion effectif

k_v : coefficient de vitesse intrinsèque

D'après l'équation du module de Thiele (**équation.I.1(b)**) et le tracé de la Figure.I.10, il convient de noter qu'à des faibles valeurs de la longueur de chemin de diffusion (L), l'utilisation du catalyseur est importante, par conséquent une activité catalytique meilleure.

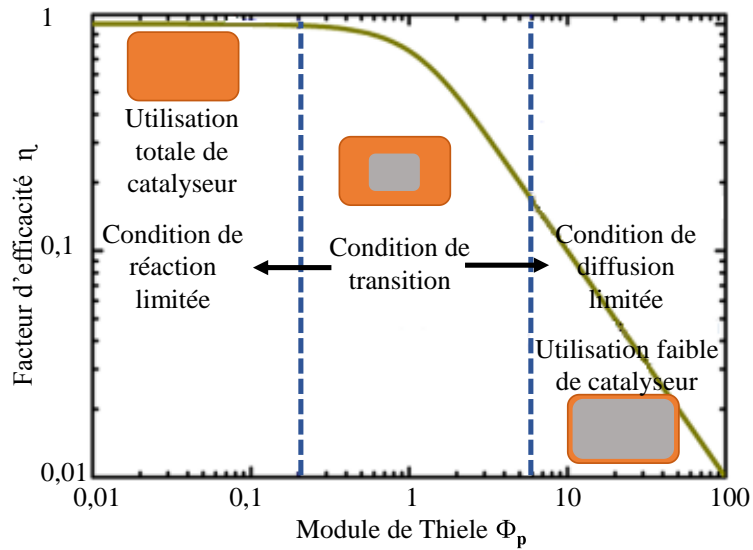


Figure.I.10. Graphe explicatif de la variation de facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele.

Pour y remédier à ces contraintes, deux principales approches ont été mises en évidence; la réduction de la taille des cristallites par la synthèse des nano-zéolithes de taille ≤ 100 nm) [44], la création d'une porosité secondaire, dont la taille des pores dépasse 2 nm, en complément à la microporosité initiale par des traitements post-synthèse [45]. Ces traitements ne modifient en aucune manière la structure des matériaux, mais ont pour objectif de réduire le chemin diffusionnel et d'augmenter l'accessibilité aux sites actifs.

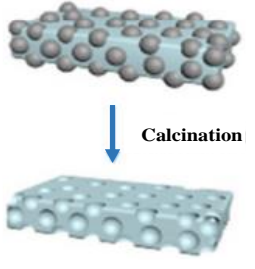
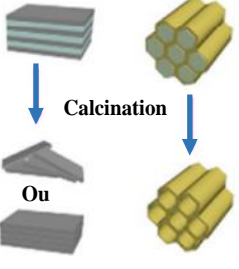

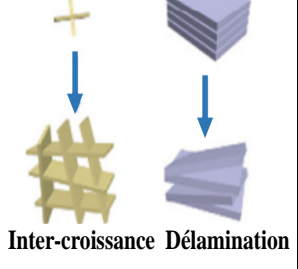
Néanmoins, bien que les nano-zéolithes sont très connues par leurs performances catalytiques en catalyse hétérogène, leurs synthèse ainsi que leurs applications industrielles restent très limitées, en raison de leurs faible stabilité thermodynamique, présence de défauts de structure liés à la construction incomplète de réseau cristallin de la zéolithe, faible cristallinité ainsi que la difficulté de séparer et récupérer les nanocristaux du mélange réactionnel [46–49].

À cet égard, durant ces dernières décennies les études ont été focalisées sur le développement de nouvelles méthodes de la hiérarchisation, afin de rendre les catalyseurs

zéolithiques plus stables et plus performants. Pour cela, deux stratégies ont été proposées : traitements post-synthèse et synthèse des zéolithes hiérarchisées (traitement in-situ) contenant un système micro-mésoporeux.

Les différentes techniques utilisées dans les deux cas (post-synthèse et in-situ) sont détaillées dans le **Tableau.I.1.**

Tableau.I.1. Les différentes stratégies appliquées pour la création de la mésoporosité dans les matériaux zéolithiques [50,51].

Zéolithes mésoporeuses				
In-situ			post-synthèse	
Techniques de la stratégie	Gabarit dur (hard template)	Gabarit mou (soft template)	Traitements post-synthèse	Empilement et assemblage de cristaux de zéolithe
	Techniques de la stratégie	Introduction des matériaux non-poreux dans le gel de synthèse. <ul style="list-style-type: none"> • Carbone. • Polymères. • Silice mésoporeuse. • Résine 	Incorporation de molécules de tensioactifs dans le gel de synthèse. <ul style="list-style-type: none"> • Tensioactifs. • Organosilanes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Démétallisation par un lavage acide, basique ou sels. • Traitement par vapeur d'eau.
Schéma explicatif de la stratégie	 <p style="text-align: center;">Calcination</p>	 <p style="text-align: center;">Calcination</p> <p style="text-align: center;">Ou</p>	 <p style="text-align: center;">Élimination des atomes de réseau</p>	 <p style="text-align: center;">Inter-croissance Délamination</p>

Dans ces travaux de thèse les deux techniques sont prises en considération pour la préparation des matériaux hiérarchisés, à savoir : la synthèse des nano-zéolithes et les

traitements post-synthèse, en utilisant différents agents de la hiérarchisation (traitement alcalin, traitement acide, lixiviation au fluorure d'ammonium et le traitement alcalin assisté par tensioactifs).

IV.1. Désilication (traitement alcalin)

En 1964 Young et Linda [52], ont remarqué qu'en traitant la MOR hautement silicique avec une solution de NaOH, celle-ci perd une quantité minimale de silice de réseau ce qui améliore par la suite ses propriétés d'adsorption. Ensuite, Ogura et al.[53] ont mis le point sur le principe de fonctionnement de ce traitement, et depuis, ce traitement est devenue la technique la plus utilisée en raison de sa simplicité et son efficacité à créer des matériaux à porosité hiérarchisée interconnectée, composée des systèmes micro/mésoporeux et/ou voire même micro/méso/macroporeux, tout en préservant la structure cristalline intacte ainsi que les propriétés chimiques des zéolithes. Ainsi, le traitement a été appliqué sur différentes structures zéolithiques, MFI [53–59], MWW [60–62], MOR [63,64], Beta [65,66], FER [67],...etc., et il a été constaté qu'à des conditions opératoires optimales de température et de concentration en NaOH, ce dernier permet de développer une mésoporosité inter et/ou intracristalline importante accessible depuis la surface externe des cristallites. Le traitement alcalin conduit à la lixiviation sélective de silice de réseau par l'hydrolyse de la liaison Si-O-Si attaquée par les ions HO⁻ [68].

Cependant, le traitement alcalin de la zéolithe MFI (ZSM-5 et TS-1) à des concentrations de 0,2 - 0,4M NaOH et à des températures qui varient entre 60 et 80 °C, pendant 30 minutes sont considérées comme des conditions optimales et permettent de créer une mésoporosité intracristalline avec une taille de pores allant de 5 à 20 nm, suivie d'une augmentation de volume mésoporeux et de la surface externe au détriment du volume microporeux (Figure.I.11) [53–56, 67,68].

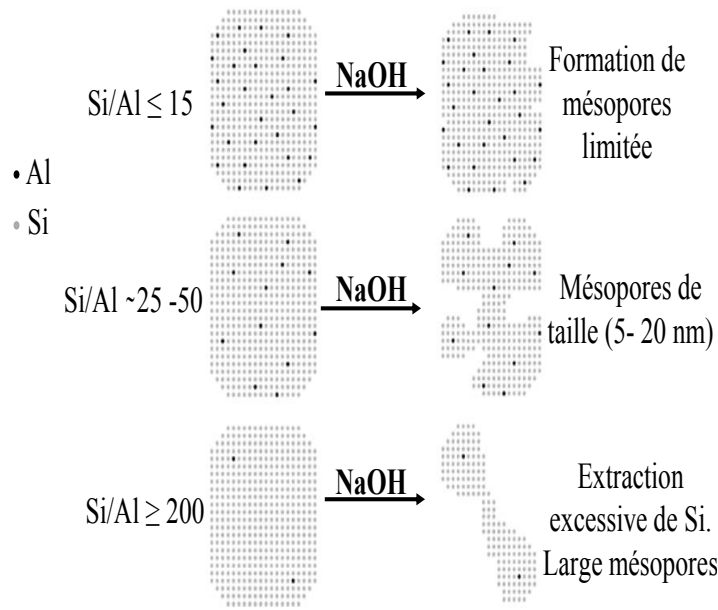


Figure.I.11. Schéma explicatif de l'impact du rapport molaire Si/Al sur la désilication et la mésoporosité de la zéolithe MFI (ZSM-5) [70].

Par ailleurs, le traitement hydrothermal des zéolites avec des bases organiques est pris comme une autre alternative et qui a été développée pour créer une mésoporosité intracristalline sans modification de la microporosité ou à la structure cristalline de la zéolithe. L'incorporation de l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) ou bromure de tétrapropylammonium (TBAOH) qui sont connues principalement comme agents structurants des zéolites, dans la solution NaOH permet de créer de petits mésopores de taille uniforme [71–77]. L'avantage de cette méthode est qu'elle préserve à la fois la structure microcristalline et la composition chimique (le rapport Si/Al ou Si/Ti reste pratiquement le même que celui du parent). Quoique, cette méthode présente plus d'avantages en termes de création d'une mésoporosité uniforme et préservation totale de la structure microcristalline ainsi que les propriétés chimiques de la zéolithe, le coût élevé des bases organiques peut poser problème pour les applications à grande échelle (industrielles), ce qui rend le traitement classique à la soude seule plus prometteur.

IV.2. D titanation (traitement acide)

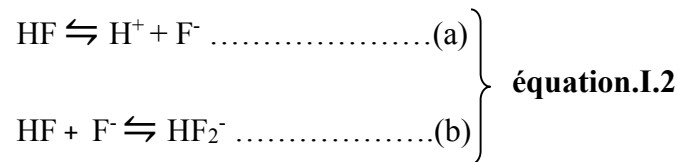
Contrairement à ce qui a été mentionné pour le traitement alcalin, le traitement acide permet d'extraire préférentiellement le titane [78] (ou l'aluminium dans le cas des aluminosilicates [79,80]).   cet effet, il a été constaté que le traitement de certaines zéolithes parentes (non-calcinées) de type (TS-1, ETS-10, Ti-MWW) avec des acides forts (HCl, HNO₃, H₂SO₄) conduit à la lixiviation sélective de Ti de l'extra-réseau, présent sous forme de Ti(VI) amorphe localisé dans les ouvertures des pores et le TiO₂ qui se transforme en phase anatase après calcination sous air. Ces deux espèces réduisent fortement l'activité catalytique de ces matériaux par obstruction de l'accès des réactifs aux sites actifs (Ti (IV)) et la décomposition indésirable de H₂O₂ en H₂O et O₂ [81–85].

Par ailleurs, Pavel et al.[86,87] ont remarqué que le traitement de ETS-10 par une solution de H₂O₂ entraîne l'élimination simultanée de Ti et de Si, formant des super-micropores (1,23 - 2,97 nm)   l'intérieur des cristaux. Par la suite, ils ont exposé ce même traitement (au H₂O₂) aux radiations micro-ondes, et ont constaté que celui-ci génère en même temps des super-micropores et des mésopores de taille de 5-20 nm [88]. Par conséquent, ce traitement est considéré destructif, conduisant à la dissolution partielle de la zéolithe par l'extraCTION non sélective de Si et Ti du réseau.

Dans le cas des aluminosilicates, le traitement de ZSM-5 et MCM-22 avec une solution de HNO₃ permet l'extraCTION sélective de l'Al de la surface externe (ZSM-5) ou des supercages (MCM-22), ce qui réduit fortement la formation de coke (qui se forme principalement dans ces sites) et améliore l'activité catalytique et la stabilité de ces matériaux [89–91].

D'autre part, la hiérarchisation aux ions fluorures a été mieux exploitée, et a été constaté qu'à des faibles concentrations en solution d'acide fluorhydrique ([HF]   0,5 M), l'élimination est sélective à l'Al (ou Ti dans le cas des titanosilicates), tandis qu'à des concentrations plus

élevées, le Si et Ti (ou Al) sont éliminés simultanément [77–79, 91–93]. Selon Judge [95] la lixiviation de silice dépend linéairement de la concentration de la solution HF et la présence des ions HF_2^- qui sont les principaux responsables de l'attaque sélective de Si. D'autre part, Ghosh et al.[79] ont remarqué qu'à des basses concentrations en HF l'élimination est sélective à l'aluminium. Ces phénomènes peuvent-être illustrés par le mécanisme réactionnel détaillé dans l'équation (**équation.I.2**).



En effet, selon l'**équation.I.2**, à des faibles concentrations en solutions HF (a) les espèces dominantes sont HF, H^+ , F^- qui sont sélectives à l'Al. Cependant, en augmentant la concentration en HF (b) les espèces HF_2^- sont les plus générées, plus réactives que F^- et élimine simultanément le Si et Al de la structure zéolithique. Donc, afin de mieux contrôler ce processus de la hiérarchisation, il suffit de contrôler la concentration de la solution HF [96,97].

IV.3. Lixiviation aux fluorures (NH_4F)

Après les traitements classiques de la hiérarchisation largement adaptés pendant plusieurs années, une nouvelle voie de modification des matériaux zéolithiques avec les sels de fluorure d'ammonium a été récemment élaborée par Valtchev et al. [98]. Cette méthode consiste à développer des mésopores voire même des macropores intracristallins tout en gardant les propriétés structurales et chimiques de la zéolithe parente intactes. De plus, ce qui plus avantageux dans cette technique, est qu'elle est applicable même pour les zéolithes à faible

rapport Si/Al (~ 1), la lixiviation des atomes Si et Al (ou Ti) est non sélective, et l'attaque se fait premièrement sur les zones amorphes (défauts de structure) présentes dans la zéolithe, ce qui augmente par conséquent le nombre de sites de Brønsted [97,51]. Le processus de lixiviation des atomes de Si et Al (Ti dans le cas des titanosilicates) se fait principalement par les ions HF_2^- générés par la double hydrolyse de NH_4F [99].

L'application de ce traitement sur diverses structures zéolithiques (ZSM-5, TS-1, Ti-Beta, FAU,...etc.), a montré une amélioration très remarquable des propriétés catalytiques [78,96,99–102].

IV.4. Méso-structuration avec NaOH- CTAB

La méso-structuration des zéolithes ou traitement alcalin assisté par des surfactants, une stratégie décrite par Ying et Martinez [103–106].

Cette méthode est appliquée sur diverses structures zéolithiques (Y, ZSM-5, MOR, MCM-49, USY, Beta,...etc.) [107–115], et il a été constaté que l'introduction des molécules de CTAB (Bromure de cetyltriméthylammonium) dans une solution alcaline de NaOH (ou NH_4OH) génère une mésoporosité intracrystalline de taille uniforme d'environ 3 - 5 nm. Les molécules de surfactant, servent de protectrices contre l'attaque des ions HO^- de la base minérale et la désilication rapide et excessive du réseau cristallin, et agent de méso-structuration par la réintégration des débris de zéolithes (Si-O^-) déjà lixiviés en formant de micelles de taille ordonnée qui sont formées par (combinaison des cations CTA^+ et les groupements $[\text{Si-O}^-]$ de la zéolithe) (Figure.I.12). D'où, la taille des mésopores formés dépend fortement de la longueur de la chaîne alcane des surfactants utilisés. En outre, la méso-structuration de la faujasite (FAU)

a montré, une importante stabilité hydrothermique et d'excellentes performances catalytiques dans le craquage des fluides (FCC) à l'échelle industrielle [116].

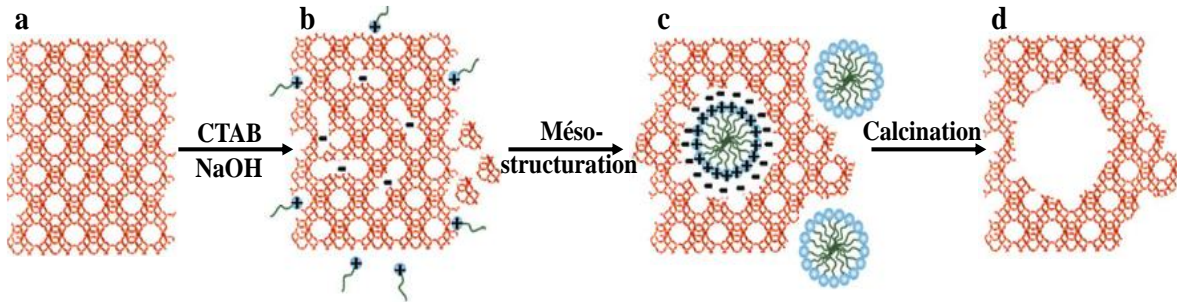


Figure.I.12. Schéma explicatif du mécanisme supposé de la formation des mésopores par traitement alcalin assisté NaOH/CTAB, **a** : zéolithe parente, **b** : lixiviation de silice de réseau, **c** : réarrangement des débris lixiviés par la formation de micelles, et **d** : retrait des molécules de CTAB par calcination et libération des mésopores [107].

V. Applications des zéolithes

Durant ces six dernières décennies les zéolithes constituent une avancée révolutionnaire dans le quotidien et sont devenues les matériaux clés dans divers procédés industriels en passant par l'adsorption, échangeurs d'ions à la catalyse hétérogène. Actuellement, les zéolithes représentent environ 40 % des catalyseurs solides utilisés pour le raffinage du pétrole, la pétrochimie et la chimie fine [117]. L'utilisation massive de ces matériaux provient principalement de leurs propriétés uniques, de stabilité structurelle, thermique et chimique, sélectivité, capacité d'échange d'ions, et bien d'autres encore.

Après les premiers succès que les zéolithes ont pu marquer en tant qu'adsorbants pour le séchage des gaz réfrigérants, catalyseurs pour la production d'essence d'automobiles, ainsi qu'échangeuses de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans les eaux dures avec les ions Na^+ contenus

dans la matrice de la zéolithe, en les introduisant dans la formulation des détergents [118–121]. À cette époque, l'utilisation des aluminosilicates était destinée qu'aux réactions acides. Pour cela, afin de répondre aux exigences croissantes du marché industriel, la synthèse des zéolithes aux propriétés chimiques distinctes est désormais cruciale, d'où la découverte de la TS-1 aux propriétés redox par le groupe EniChem en 1983 a constitué une percée majeure ouvrant de nouveaux horizons dans la catalyse hétérogène.

Quelques années plus tard, en 1986, la TS-1 a été industrialisée pour la première fois comme étant catalyseur pour l'hydroxylation du phénol [122]. Celle-ci a pu remplacer avec succès les catalyseurs classiques utilisés (sels de Fe^{2+} et Co^{2+} et acides HClO_4 et H_3PO_4) auparavant dans de telles réactions. Ensuite en 2003, la TS-1 a été intégrée dans l'époxydation du propylène pour la production de polyuréthanes (utilisés principalement comme mousses isolantes dans l'électroménager et l'ameublement), ainsi que la production de cyclohexanone-oxime (molécule intermédiaire dans la synthèse de la molécule l' ϵ -caprolactame), qui sert de monomère pour la production de Nylon-6. La TS-1 dans ce processus conduit à des sélectivités en oxime supérieures à 99 % avec une conversion dépassant 90 %.

Au fil du temps, avec le succès de la TS-1 dans la catalyse hétérogène, d'autres zéolithes titanosilicates, notamment la Ti-MWW, Ti-Beta, Ti-MOR,...etc., ont été développées et ont ainsi montré une activité catalytique exceptionnelle en oxydation sélective des alcanes et des alcools, l'époxydation des alcènes, l'oxydation des cétones, l'hydroxylation des aromatiques et la désulfuration des composés soufrés [123–125], utilisant le dioxyde d'hydrogène comme oxydant dans des conditions douces.

Comme cela a été mentionné précédemment, jusqu'à nos jours, les catalyseurs de type titanosilicates microporeux occupent une place primordiale dans l'industrie pétrolière, cela provient principalement de la sélectivité de forme vis-à-vis ; les réactifs, composés

intermédiaires et produits qui est considéré un atout majeur pour ce type des zéolithes. À cet effet, le choix du catalyseur se fait principalement selon les réactifs et les produits désirés. Selon la taille des pores, des réactifs et celle des produits, la réaction peut se produire à la surface externe du catalyseur (à bouche de pores) ou à l'intérieur des canaux. À ce propos, il s'est avéré que l'oxydation du phénol sur la Ti-Beta a révélé une sélectivité importante en catéchol (ortho) (avec un rapport ortho/para de 2), alors que, le même rapport ortho/para est de 0,77 en utilisant la TS-1. Par cela, on peut constater que, plus la taille des pores est importante plus l'hydroxylation est orientée vers le catéchol [126].

Par ailleurs, Chen et al.[127] ont constaté que l'oxydation de 1-hexène sur la TS-1 se produit dans les canaux droits et les canaux sinusoïdaux de la TS-1, tandis que l'oxydation de 4-méthyl-1-pentène et la styrène se fait préférentiellement dans les canaux droits, cela est probablement dû à l'encombrement stérique de ces deux dernières molécules. En somme, plus la taille des molécules est importante plus la réaction se produit sur les sites actifs situés dans les canaux droits, où le transport moléculaire est plus facile et rapide.

À titre comparatif, l'oxydation des molécules organiques soufrées, à savoir, le benzothiophène (BT), dibenzothiophène (DBT) et 4,6-diméthyl-dibenzothiophène (4,6-DMDBT) avec Ti-MWW, TS-1 et Ti-Beta dans les mêmes conditions opératoires, a révélé qu'en augmentant la taille des molécules la conversion devient de plus en plus négligeable en utilisant la TS-1 et Ti-Beta. Néanmoins, la Ti-MWW est avérée le catalyseur le plus performant pour la désulfuration oxydative de 4,6-DMDBT. Ceci est attribué à la contribution des coupes latérales (d'une ouverture de 12-MR) dans la Ti-MWW, facilement accessibles aux molécules volumineuses [125]. De ce fait, l'application des zéolithes microporeuses reste limitée aux molécules de taille inférieure à l'ouverture des micropores. Au-delà, des restrictions d'accessibilité se manifestent et entravent leurs efficacités. Les zéolithes hiérarchiques en

revanche permettent l'oxydation des molécules plus volumineuses, offrant ainsi une activité catalytique meilleure avec des taux de conversion plus élevés. Dans ce contexte, Du et al.[128] ont pu augmenter le taux de conversion de dibenzothiophène et de réduire le temps de réaction simultanément, passant de 6 heures avec un taux de conversion de 36,5 % pour une TS-1 microporeuse à une conversion totale au bout de 1 heure avec une TS-1 hiérarchisée. Ce résultat impressionnant a été obtenu par l'application d'un traitement à la solution de NH_4F -HF seule ou suivi d'un lavage à la soude (NaOH), donnant lieu à des méso et macropores de taille 20- 80 nm.

En outre, la zéolithe Ti-Beta hiérarchisée obtenue par désilication et titanation simultanées, présentant des méso- et macropores intracrystallins révèle une augmentation relative du rendement en époxyde allant jusqu'à 80 % par rapport à son homologue microporeuse dans l'époxydation du cyclooctène [129].

De plus, la synthèse des nanocristaux de TS-1 par la méthode de cristallisation intermédiaire a permis d'atteindre une conversion totale de dibenzothiophène et 4,6-diméthylthiophène, deux molécules considérées comme très volumineuses, en seulement 15 minutes de réaction. En revanche, pour une TS-1 conventionnelle (microporeuse) les taux de conversion sont limités à 27,3 et 17,7 % pour le DBT et 4,6-DMDBT respectivement [130].

VI. Conclusion

Les zéolithes sont des matériaux parfaitement cristallisés dotés d'une structure microporeuse uniforme qui leurs confère une stabilité thermique, sélectivité de forme et surface spécifique importante. Cela a fait des zéolithes de très bons compromis pour l'industrie pétrochimique, raffinage du pétrole, traitements des eaux, synthèse des produits pharmaceutiques, stockage d'énergie,...etc. En outre, tenant compte de grand succès que les zéolithes ont pu faire dans les différents secteurs industriels grâce à ces propriétés, d'autres matériaux zéolithiques microporeux autres que les aluminosilicates, appelé généralement zéotypes, ont été développés (titanosilicates, aluminophosphates, silicoaluminophosphates,...etc.), selon leurs propriétés chimiques et texturales ceux-ci peuvent-être utilisés dans des applications différentes que leurs analogues aluminosilicates.

Les zéolithes de types titanosilicates, sont considérées comme catalyseurs les plus prometteurs pour l'oxydation sélective en phase liquide dans des conditions douces en raison de leurs sélectivité, stabilité, hydrophobicité dans le milieu aqueux et propriétés redox ce qui a suscité d'avantage la communauté scientifique et industrielle à développer le cycle d'application de ces matériaux. En effet, ces derniers ont trouvé une large application dans la chimie fine, pour l'oxydation des alcanes, des alcènes, hydroxylation du phénol et d'autres aromatiques, la désulfuration oxydative,...etc. Cependant, la sélectivité de forme de la structure microporeuse de ces matériaux est devenue un véritable handicap pour l'oxydation des molécules volumineuses, dont la taille dépassant la taille des pores de la zéolithe choisie, ce phénomène d'encombrement stérique favorise la formation du coke et la désactivation rapide de ces catalyseurs. Sur ce, le développement d'un système poreux hiérarchique, micro-mésoporeux, micro-macro ou même micro-méso-macroporeux, et la synthèse des nano-zéolithes, sont considérés comme alternative très bénéfique permettant à la fois, de réduire le

chemin diffusionnel, d'augmenter la diffusion intracristalline, inhiber la formation du coke, d'améliorer l'activité catalytique et d'augmenter la durée de vie des zéolithes classiques.

VII. Références

- [1] M.E. Davis, R.F. Lobo, Zeolite and molecular sieve synthesis, *Chem. Mater.* 4 (1992) 756–768. <https://doi.org/10.1021/cm00022a005>.
- [2] S. Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, John Wiley & Sons, 2010.
- [3] M. Guisnet, J.-P. Gilson, eds., *Zeolites for cleaner technologies*, Imperial College Press, London, 2002.
- [4] J. Weitkamp, L. Puppe, eds., *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*, Springer, New York, 1999.
- [5] J. Čejka, A. Corma, S. Zones, eds., *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, 1st ed., Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9783527630295>.
- [6] H. van Bekkum, ed., *Introduction to zeolite science and practice*, 2nd completely rev. and expanded ed, Elsevier, Amsterdam ; New York, 2001.
- [7] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D. Olson, W.M. Meier, *Atlas of zeolite framework types*, 6th rev. ed, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, Amsterdam Boston, 2007.
- [8] R. Xu, ed., *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*, John Wiley & Sons (Asia), Singapore ; Hoboken, N.J, 2007.
- [9] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, *Pure and Applied Chemistry* 58 (1986) 1351–1358. <https://doi.org/10.1351/pac198658101351>.
- [10] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1146–1147. <https://doi.org/10.1021/ja00368a062>.

- [11] S. Kulprathipanja, *Zeolites in industrial separation and catalysis*, Wiley VCH, Weinheim, 2010.
- [12] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, eds., *Handbook of zeolite science and technology*, M. Dekker, New York, 2003.
- [13] E. Schulman, W. Wu, D. Liu, Two-Dimensional Zeolite Materials: Structural and Acidity Properties, *Materials* 13 (2020) 1822. <https://doi.org/10.3390/ma13081822>.
- [14] M.K. Rubin, P. Chu, *Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use*, Google Patents, 1990.
- [15] S.L. Lawton, M.E. Leonowicz, R.D. Partridge, P. Chu, M.K. Rubin, Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals, *Microporous and Mesoporous Materials* 23 (1998) 109–117. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00057-2).
- [16] MWW: Framework Type, <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MWW>.
- [17] A. Corma, V. Fornés, J. Martínez-Triguero, S.B. Pergher, Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses, *Journal of Catalysis* 186 (1999) 57–63. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2503>.
- [18] S. Laforge, P. Ayrault, D. Martin, M. Guisnet, Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors, *Applied Catalysis A: General* 279 (2005) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.015>.
- [19] M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems, *Science* 264 (1994) 1910–1913. <https://doi.org/10.1126/science.264.5167.1910>.
- [20] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 343–356. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00114-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00114-0).

- [21] X. Ren, J. Liang, J. Wang, H-MCM-22 zeolitic catalysts modified by chemical liquid deposition for shape-selective disproportionation of toluene, *J Porous Mater* 13 (2006) 353–357. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-8030-5>.
- [22] J.C. Cheng, T.F. Degnan, J.S. Beck, Y.Y. Huang, M. Kalyanaraman, J.A. Kowalski, C.A. Loehr, D.N. Mazzone, A Comparison of zeolites MCM-22, beta, and usy for liquid phase alkylation of benzene with ethylene, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1999: pp. 53–60. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80044-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80044-5).
- [23] G. Sastre, C.R.A. Catlow, A. Corma, Diffusion of Benzene and Propylene in MCM-22 Zeolite. A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5187–5196. <https://doi.org/10.1021/jp984776m>.
- [24] A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld, Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism, *Journal of Catalysis* 192 (2000) 163–173. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2849>.
- [25] Z. Zhu, Q. Chen, W. Zhu, D. Kong, C. Li, Catalytic performance of MCM-22 zeolite for alkylation of toluene with methanol, *Catalysis Today* 93–95 (2004) 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.008>.
- [26] J.F.M. Denayer, R.A. Ocakoglu, J. Thybaut, G. Marin, P. Jacobs, J. Martens, G.V. Baron, *n* - and Isoalkane Adsorption Mechanisms on Zeolite MCM-22, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8551–8558. <https://doi.org/10.1021/jp060657s>.
- [27] R. Xu, ed., From zeolites to porous MOF materials--the 40th anniversary of International Zeolite Conference: proceedings of the 15th International Zeolite Conference, Beijing, P.R. China, 12-17th August 2007, 1st ed, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2007.
- [28] A.J. Schwanke, S. Pergher, Hierarchical MWW Zeolites by Soft and Hard Template Routes, in: L.M.T. Martínez, O.V. Kharissova, B.I. Kharisov (Eds.), *Handbook of*

- Ecomaterials, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 1–23.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_89-1.
- [29] F.S.O. Ramos, M.K.D. Pietre, H.O. Pastore, Lamellar zeolites: an oxymoron?, *RSC Adv.* 3 (2013) 2084–2111. <https://doi.org/10.1039/C2RA21573J>.
- [30] M.G. Clerici, Titanium Silicalite-1, in: S.D. Jackson, J.S.J. Hargreaves (Eds.), *Metal Oxide Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008: pp. 705–754. <https://doi.org/10.1002/9783527626113.ch18>.
- [31] F.-S. Xiao, X. Meng, *Zeolites in sustainable chemistry: synthesis, characterization and catalytic applications*, 1st ed, Springer, Berlin, 2016.
- [32] G.N. Vayssilov, Structural and Physicochemical Features of Titanium Silicalites, *Catalysis Reviews* 39 (1997) 209–251. <https://doi.org/10.1080/01614949709353777>.
- [33] R. Millini, Framework composition of titanium silicalite-1, *Journal of Catalysis* 137 (1992) 497–503. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90176-I](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90176-I).
- [34] P. Wu, M. He, Y. Liu, H. Xu, L. Xu, *MWW-Type Titanosilicate: Synthesis, Structural Modification and Catalytic Applications to Green Oxidations*, 1st ed. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39115-6>.
- [35] B. Wang, Y. Guo, J. Zhu, J. Ma, Q. Qin, A review on titanosilicate-1 (TS-1) catalysts: Research progress of regulating titanium species, *Coordination Chemistry Reviews* 476 (2023) 214931. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214931>.
- [36] Taramasso M, Perego G, Notari B (1983) US 4410501.
- [37] A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martinez, J. Perezpariente, Activity of Ti-Beta Catalyst for the Selective Oxidation of Alkenes and Alkanes, *Journal of Catalysis* 145 (1994) 151–158. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1017>.

- [38] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J.P. Pariente, Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures, *Journal of Catalysis* 156 (1995) 65–74. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1232>.
- [39] S. Zhang, S. Jin, G. Tao, Z. Wang, W. Liu, Y. Chen, J. Luo, B. Zhang, H. Sun, Y. Wang, W. Yang, The evolution of titanium species in boron-containing Ti-MWW zeolite during post-treatment revealed by UV resonance Raman spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials* 253 (2017) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.006>.
- [40] J. Zhang, S. Jin, D. Deng, W. Liu, G. Tao, Q. Luo, H. Sun, W. Yang, Insight into the formation of framework titanium species during acid treatment of MWW-type titanosilicate and the effect of framework titanium state on olefin epoxidation, *Microporous and Mesoporous Materials* 314 (2021) 110862. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110862>.
- [41] Z. Tang, Y. Yu, W. Liu, Z. Chen, R. Wang, H. Liu, H. Wu, Y. Liu, M. He, Deboronation-assisted construction of defective Ti(OSi)₃OH species in MWW-type titanosilicate and their enhanced catalytic performance, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 2905–2915. <https://doi.org/10.1039/D0CY00126K>.
- [42] D.H. Wells, W.N. Delgass, K.T. Thomson, Evidence of Defect-Promoted Reactivity for Epoxidation of Propylene in Titanosilicate (TS-1) Catalysts: A DFT Study, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2956–2962. <https://doi.org/10.1021/ja037741v>.
- [43] K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking, *ChemCatChem* 6 (2014) 46–66. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300345>.
- [44] M.V. Landau, L. Vradman, V. Valtchev, J. Lezervant, E. Liubich, M. Talianker, Hydrocracking of Heavy Vacuum Gas Oil with a Pt/H-beta–Al₂O₃ Catalyst: Effect of

- Zeolite Crystal Size in the Nanoscale Range, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2773–2782.
<https://doi.org/10.1021/ie020899o>.
- [45] J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2530.
<https://doi.org/10.1039/b809030k>.
- [46] F.N. Gu, F. Wei, J.Y. Yang, N. Lin, W.G. Lin, Y. Wang, J.H. Zhu, New Strategy to Synthesis of Hierarchical Mesoporous Zeolites, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2442–2450.
<https://doi.org/10.1021/cm903785r>.
- [47] Y. Zhu, Z. Hua, J. Zhou, L. Wang, J. Zhao, Y. Gong, W. Wu, M. Ruan, J. Shi, Hierarchical Mesoporous Zeolites: Direct Self-Assembly Synthesis in a Conventional Surfactant Solution by Kinetic Control over the Zeolite Seed Formation, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 14618–14627. <https://doi.org/10.1002/chem.201101401>.
- [48] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, Towards a Sustainable Manufacture of Hierarchical Zeolites, *ChemSusChem* 7 (2014) 753–764. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301313>.
- [49] W. Li, T. Ma, Y. Zhang, Y. Gong, Z. Wu, T. Dou, Facile control of inter-crystalline porosity in the synthesis of size-controlled mesoporous MFI zeolites via in situ conversion of silica gel into zeolite nanocrystals for catalytic cracking, *CrystEngComm* 17 (2015) 5680–5689. <https://doi.org/10.1039/C5CE00637F>.
- [50] D. Xu, H. Lv, B. Liu, Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts Within Mesoporous Zeolites and Their Enhanced Catalytic Performances: A Review, *Front. Chem.* 6 (2018) 550. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00550>.
- [51] L.-H. Chen, M.-H. Sun, Z. Wang, W. Yang, Z. Xie, B.-L. Su, Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application, *Chem. Rev.* 120 (2020) 11194–11294.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00016>.

- [52] D.A. Young, Y. Linda, D.A. Young, Y. Linda, US Patent, 3,326,797,1964.
- [53] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata, Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution, *Chem. Lett.* 29 (2000) 882–883. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.882>.
- [54] R.M. Dessau, E.W. Valyocsik, N.H. Goeke, Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal, *Zeolites* 12 (1992) 776–779. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(92\)90049-U](https://doi.org/10.1016/0144-2449(92)90049-U).
- [55] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (2004) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.012>.
- [56] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 4983–4994. <https://doi.org/10.1002/chem.200500045>.
- [57] A. Silvestre-Albero, A. Grau-Atienza, E. Serrano, J. García-Martínez, J. Silvestre-Albero, Desilication of TS-1 zeolite for the oxidation of bulky molecules, *Catalysis Communications* 44 (2014) 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.08.004>.
- [58] A. Feliczak-Guzik, Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 259 (2018) 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030>.
- [59] F.C. Meunier, D. Verboekend, J.-P. Gilson, J.C. Groen, J. Pérez-Ramírez, Influence of crystal size and probe molecule on diffusion in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by desilication, *Microporous and Mesoporous Materials* 148 (2012) 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.002>.

- [60] K. Liu, S. Xie, H. Wei, X. Li, S. Liu, L. Xu, Alkali-treatment of template-containing MCM-22 zeolite and its application in alkylation and transalkylation reactions, *Applied Catalysis A: General* 468 (2013) 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.009>.
- [61] V. Machado, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, Modification of MCM-22 zeolite through sequential post-synthesis treatments. Implications on the acidic and catalytic behaviour, *Applied Catalysis A: General* 445–446 (2012) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.001>.
- [62] A. Van Miltenburg, J. Pawlesa, A.M. Bouzga, N. Žilková, J. Čejka, M. Stöcker, Alkaline Modification of MCM-22 to a 3D Interconnected Pore System and its Application in Toluene Disproportionation and Alkylation, *Top Catal* 52 (2009) 1190–1202. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9278-1>.
- [63] J. Groen, T. Sano, J. Moulijn, J. Perezramirez, Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions☆, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.07.020>.
- [64] S.-T. Tsai, C.-H. Chen, T.-C. Tsai, Base treated H-mordenite as stable catalyst in alkybenzene transalkylation, *Green Chem.* 11 (2009) 1349. <https://doi.org/10.1039/b905744g>.
- [65] J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous beta zeolite obtained by desilication, *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.025>.
- [66] N. Suárez, J. Pérez-Pariente, F. Mondragón, A. Moreno, Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions, *Microporous and Mesoporous Materials* 280 (2019) 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.001>.

- [67] A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez, Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis, *Journal of Catalysis* 265 (2009) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.022>.
- [68] A. Čižmek, B. Subotić, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Tuoto, Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content, *Microporous Materials* 4 (1995) 159–168. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(94\)00096-E](https://doi.org/10.1016/0927-6513(94)00096-E).
- [69] D.P. Serrano, J.M. Escola, P. Pizarro, Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4004–4035. <https://doi.org/10.1039/C2CS35330J>.
- [70] K. Zhang, M.L. Ostraat, Innovations in hierarchical zeolite synthesis, *Catalysis Today* 264 (2016) 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.012>.
- [71] S. Abelló, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching, *Applied Catalysis A: General* 364 (2009) 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.055>.
- [72] S.-T. Tsai, P.-Y. Chao, T.-C. Tsai, I. Wang, X. Liu, X.-W. Guo, Effects of pore structure of post-treated TS-1 on phenol hydroxylation, *Catalysis Today* 148 (2009) 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.02.018>.
- [73] J. Ahmadpour, M. Taghizadeh, Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide, *Comptes Rendus Chimie* 18 (2015) 834–847. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.05.002>.
- [74] X.-F. Zhang, J. Yao, X. Yang, Effects of crystal size and pore structure on catalytic performance of TS-1 in the isomerization of styrene oxide to phenyl acetaldehyde, *Microporous and Mesoporous Materials* 247 (2017) 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.047>.

- [75] Y. Jiao, A.-L. Adedigba, Q. He, P. Miedziak, G. Brett, N.F. Dummer, M. Perdjon, J. Liu, G.J. Hutchings, Inter-connected and open pore hierarchical TS-1 with controlled framework titanium for catalytic cyclohexene epoxidation, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 2211–2217. <https://doi.org/10.1039/C7CY02571H>.
- [76] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló³, Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3972–3979. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901394>.
- [77] Y. Wang, M. Lin, A. Tuel, Hollow TS-1 crystals formed via a dissolution–recrystallization process, *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007) 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.019>.
- [78] G. Yang, Z. Qiu, J. Han, X. Chen, J. Yu, Fluoride etching opens access for bulky molecules to active sites in microporous Ti-beta zeolite, *Mater. Chem. Front.* 4 (2020) 2982–2989. <https://doi.org/10.1039/D0QM00388C>.
- [79] A. Ghosh, Acidity and activity of fluorinated mordenites, *Journal of Catalysis* 103 (1987) 399–406. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90131-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90131-X).
- [80] V. Valtchev, E. Balanzat, V. Mavrodinova, I. Diaz, J. El Fallah, J.-M. Goupil, High Energy Ion Irradiation-Induced Ordered Macropores in Zeolite Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 18950–18956. <https://doi.org/10.1021/ja208140f>.
- [81] R. Aiello, G. Giordano, F. Testa, eds., *Impact of zeolites and other porous materials on the new technologies at the beginning of the new millennium: proceedings of the 2nd International FEZA (Federation of the European Zeolite Associations) Conference, Taormina, Italy, September 1-5, 2002*, 1st ed, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2002.
- [82] Y. Goa, H. Yoshitake, P. Wu, T. Tatsumi, Controlled detitanation of ETS-10 materials through the post-synthetic treatment and their applications to the liquid-phase

- epoxidation of alkenes, *Microporous and Mesoporous Materials* 70 (2004) 93–101.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.007>.
- [83] A.C. Alba-Rubio, J.L.G. Fierro, L. León-Reina, R. Mariscal, J.A. Dumesic, M. López Granados, Oxidation of furfural in aqueous H₂O₂ catalysed by titanium silicalite: Deactivation processes and role of extraframework Ti oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 202 (2017) 269–280. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.025>.
- [84] G. Xiong, Q. Jia, Y. Cao, L. Liu, Z. Guo, The effect of acid treatment on the active sites and reaction intermediates of the low-cost TS-1 in propylene epoxidation, *RSC Adv.* 7 (2017) 24046–24054. <https://doi.org/10.1039/C7RA02983G>.
- [85] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, Hydrothermal Synthesis of a Novel Titanosilicate with MWW Topology, *Chem. Lett.* 29 (2000) 774–775. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.774>.
- [86] C.C. Pavel, S.-H. Park, A. Dreier, B. Tesche, W. Schmidt, Structural Defects Induced in ETS-10 by Postsynthesis Treatment with H₂O₂ Solution, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3813–3820. <https://doi.org/10.1021/cm052261j>.
- [87] C. Pavel, R. Palkovits, F. Schuth, W. Schmidt, The benefit of mesopores in ETS-10 on the vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.11.020>.
- [88] C.C. Pavel, W. Schmidt, Generation of hierarchical pore systems in the titanosilicate ETS-10 by hydrogen peroxide treatment under microwave irradiation, *Chem. Commun.* (2006) 882. <https://doi.org/10.1039/b515720j>.
- [89] S. Inagaki, S. Shinoda, Y. Kaneko, K. Takechi, R. Komatsu, Y. Tsuboi, H. Yamazaki, J.N. Kondo, Y. Kubota, Facile Fabrication of ZSM-5 Zeolite Catalyst with High Durability to Coke Formation during Catalytic Cracking of Paraffins, *ACS Catal.* 3 (2013) 74–78. <https://doi.org/10.1021/cs300426k>.

- [90] S. Inagaki, S. Shinoda, S. Hayashi, T. Wakihara, H. Yamazaki, J.N. Kondo, Y. Kubota, Improvement in the catalytic properties of ZSM-5 zeolite nanoparticles via mechanochemical and chemical modifications, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2598–2604. <https://doi.org/10.1039/C5CY01644D>.
- [91] Y. Wang, T. Yokoi, S. Namba, J.N. Kondo, T. Tatsumi, Improvement of catalytic performance of MCM-22 in the cracking of n-hexane by controlling the acidic property, *Journal of Catalysis* 333 (2016) 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.011>.
- [92] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, Changes in catalytic activity of MFI-type zeolites caused by dealumination in a steam atmosphere, *Applied Catalysis A: General* 172 (1998) 73–83. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00120-3).
- [93] F. Meng, Y. Wang, S. Wang, Methanol to gasoline over zeolite ZSM-5: improved catalyst performance by treatment with HF, *RSC Adv.* 6 (2016) 58586–58593. <https://doi.org/10.1039/C6RA14513B>.
- [94] F. Meng, X. Wang, S. Wang, Y. Wang, Fluoride-treated HZSM-5 as a highly stable catalyst for the reaction of methanol to gasoline, *Catalysis Today* 298 (2017) 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.019>.
- [95] J.S. Judge, A Study of the Dissolution of SiO₂ in Acidic Fluoride Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1772. <https://doi.org/10.1149/1.2407835>.
- [96] Z. Qin, L. Lakiss, J.-P. Gilson, K. Thomas, J.-M. Goupil, C. Fernandez, V. Valtchev, Chemical Equilibrium Controlled Etching of MFI-Type Zeolite and Its Influence on Zeolite Structure, Acidity, and Catalytic Activity, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2759–2766. <https://doi.org/10.1021/cm400719z>.
- [97] V. Valtchev, S. Mintova, Hierarchical zeolites, *MRS Bull.* 41 (2016) 689–693. <https://doi.org/10.1557/mrs.2016.171>.
- [98] V. Valtchev, Z. Qin, J.-P. Gilson, Patent WO2016005472 A1 (2015).

- [99] Z. Qin, G. Melinte, J.-P. Gilson, M. Jaber, K. Bozhilov, P. Boullay, S. Mintova, O. Ersen, V. Valtchev, The Mosaic Structure of Zeolite Crystals, *Angew. Chem.* 128 (2016) 15273–15276. <https://doi.org/10.1002/ange.201608417>.
- [100] Z. Qin, L. Pinard, M.A. Benghalem, T.J. Daou, G. Melinte, O. Ersen, S. Asahina, J.-P. Gilson, V. Valtchev, Preparation of Single-Crystal “House-of-Cards”-like ZSM-5 and Their Performance in Ethanol-to-Hydrocarbon Conversion, *Chem. Mater.* 31 (2019) 4639–4648. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04970>.
- [101] S. Du, X. Chen, Q. Sun, N. Wang, M. Jia, V. Valtchev, J. Yu, A non-chemically selective top-down approach towards the preparation of hierarchical TS-1 zeolites with improved oxidative desulfurization catalytic performance, *Chem. Commun.* 52 (2016) 3580–3583. <https://doi.org/10.1039/C5CC10232D>.
- [102] Z. Qin, S. Zeng, G. Melinte, T. Bučko, M. Badawi, Y. Shen, J. Gilson, O. Ersen, Y. Wei, Z. Liu, X. Liu, Z. Yan, S. Xu, V. Valtchev, S. Mintova, Understanding the Fundamentals of Microporosity Upgrading in Zeolites: Increasing Diffusion and Catalytic Performances, *Advanced Science* 8 (2021) 2100001. <https://doi.org/10.1002/advs.202100001>.
- [103] J. Y. Ying and J. Garcia-Martinez, US Patent, No. 7,589,041 B2, Sept. 15, 2009.
- [104] J. Garcia-Martinez, US Patent, 7,807,132, 2010.
- [105] J. Garcia-Martinez, US Patent, 8,008,223, 2011.
- [106] J. Y. Ying and J. Garcia-Martinez, US Patent, 8,007,663, 2011.
- [107] J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J.Y. Ying, Mesostructured zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 987. <https://doi.org/10.1039/c2cy00309k>.

- [108] W.C. Yoo, X. Zhang, M. Tsapatsis, A. Stein, Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes, *Microporous and Mesoporous Materials* 149 (2012) 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.014>.
- [109] F. Schmidt, M.R. Lohe, B. Büchner, F. Giordanino, F. Bonino, S. Kaskel, Improved catalytic performance of hierarchical ZSM-5 synthesized by desilication with surfactants, *Microporous and Mesoporous Materials* 165 (2013) 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.045>.
- [110] V.V. Ordonsky, I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, V.V. Yuschenko, V.I. Zaikovskii, Cumene disproportionation over micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite, *Journal of Catalysis* 295 (2012) 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.011>.
- [111] I.I. Ivanova, I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, V.I. Zaikovskii, Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 189 (2014) 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.001>.
- [112] N. Gao, S. Xie, S. Liu, W. Xin, Y. Gao, X. Li, H. Wei, H. Liu, L. Xu, Development of hierarchical MCM-49 zeolite with intracrystalline mesopores and improved catalytic performance in liquid alkylation of benzene with ethylene, *Microporous and Mesoporous Materials* 212 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.009>.
- [113] H. Wei, S. Xie, N. Gao, K. Liu, X. Liu, W. Xin, X. Li, S. Liu, L. Xu, Alkali treatment upon MCM-49 zeolite with various contents of HMI in the presence of CTAB and application in anisole acylation with acetic anhydride, *Applied Catalysis A: General* 495 (2015) 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.020>.
- [114] N. Suárez, J. Pérez-Pariente, F. Mondragón, A. Moreno, Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium

- cationic surfactant under alkaline conditions, *Microporous and Mesoporous Materials* 280 (2019) 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.001>.
- [115] A. Sachse, A. Grau-Atienza, E.O. Jardim, N. Linares, M. Thommes, J. García-Martínez, Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating, *Crystal Growth & Design* 17 (2017) 4289–4305. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00619>.
- [116] K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking, *ChemCatChem* 6 (2014) 46–66. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300345>.
- [117] R. Rinaldi, F. Schüth, Design of solid catalysts for the conversion of biomass, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 610. <https://doi.org/10.1039/b902668a>.
- [118] H.G. Karge, J. Weitkamp, eds., *Zeolites as catalysts, sorbents, and detergent builders: applications and innovations: proceedings of an international symposium, Würzburg, F.R.G., September 4-8, 1988*, Elsevier Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub, Amsterdam ; New York, 1989.
- [119] L.V.C. Rees, Calcium and Magnesium Exchange in Na-A, Na-X and Their Precursor Gels, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1989: pp. 661–672. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61020-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61020-4).
- [120] R. Le Van Mao, N.T. Vu, S. Xiao, A. Ramsaran, Modified zeolites for the removal of calcium and magnesium from hard water, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1143. <https://doi.org/10.1039/jm9940401143>.
- [121] E. Koohsaryan, M. Anbia, M. Maghsoodlu, Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 104287. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104287>.

- [122] B. Notari, Titanium Silicalite: A New Selective Oxidation Catalyst, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1991: pp. 343–352. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61912-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61912-6).
- [123] C.B. Khouw, C.B. Dartt, J.A. Labinger, M.E. Davis, Studies on the Catalytic-Oxidation of Alkanes and Alkenes by Titanium Silicates, *Journal of Catalysis* 149 (1994) 195–205. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1285>.
- [124] A. Sengupta, P.D. Kamble, J.K. Basu, S. Sengupta, Kinetic Study and Optimization of Oxidative Desulfurization of Benzothiophene Using Mesoporous Titanium Silicate-1 Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 147–157. <https://doi.org/10.1021/ie2024068>.
- [125] G. Gao, S. Cheng, Y. An, X. Si, X. Fu, Y. Liu, H. Zhang, P. Wu, M.-Y. He, Oxidative Desulfurization of Aromatic Sulfur Compounds over Titanosilicates, *ChemCatChem* 2 (2010) 459–466. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900073>.
- [126] M.G. Clerici, Titanium Silicalite-1, in: S.D. Jackson, J.S.J. Hargreaves (Eds.), *Metal Oxide Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008: pp. 705–754. <https://doi.org/10.1002/9783527626113.ch18>.
- [127] Z. Chen, L. Zhang, Y. Yu, D. Liu, N. Fang, Y. Liu, M. He, Molecular traffic control for catalytic oxidation reaction in TS-1 zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 332 (2022) 111715. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111715>.
- [128] S. Du, X. Chen, Q. Sun, N. Wang, M. Jia, V. Valtchev, J. Yu, A non-chemically selective top-down approach towards the preparation of hierarchical TS-1 zeolites with improved oxidative desulfurization catalytic performance, *Chem. Commun.* 52 (2016) 3580–3583. <https://doi.org/10.1039/C5CC10232D>.
- [129] A. Werner, P. Bludovsky, C. Selzer, U. Koch, L. Giebeler, S. Oswald, S. Kaskel, Hierarchical Ti β Obtained by Simultaneous Desilication and Titanation as an

Efficient Catalyst for Cyclooctene Epoxidation, *ChemCatChem* 9 (2017) 3860–3869.

<https://doi.org/10.1002/cctc.201700633>.

[130] R. Bai, Q. Sun, Y. Song, N. Wang, T. Zhang, F. Wang, Y. Zou, Z. Feng, S. Miao, J. Yu,

Intermediate-crystallization promoted catalytic activity of titanosilicate zeolites, *J.*

Mater. Chem. A 6 (2018) 8757–8762. <https://doi.org/10.1039/C8TA01960F>.

Partie expérimentale

Chapitre II

Matériel et Méthodes

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes déployées pour la synthèse des zéolithes, leur hiérarchisation ainsi que les techniques de caractérisation permettant d'étudier leurs propriétés physico-chimiques et catalytiques. Afin de caractériser ces dernières ces matériaux sont testés dans la réaction d'oxydation des molécules soufrées, à savoir : le méthylphényl sulfide et le dibenzothiophène.

I. Synthèse des zéolithes

I.1. Synthèse des zéolithes type titanosilicates

I.1.1. Titanosilicate-1 (TS-1)

La TS-1 de structure MFI de différentes taille de particules est synthétisée suivant le protocole décrit par Van der Pol et al. [1], en utilisant TEOS, TBOT, TPAOH comme source de silice, titane et agent structurant respectivement, pour procéder à la synthèse des deux types de TS-1 avec petits et larges cristaux, obtenus en faisant varier le rapport molaire TEOS :TPAOH. À cet effet, le rapport molaire de gel de synthèse est de 1TEOS : 0,01 TBOT : x TPAOH : H₂O avec x = 0,26 et 0,4.

Dans un ballon monocol à fond plat de 250 ml, 163,3 g de TEOS et 2,56 g TBOT ont été mis sous agitation à 35 °C pendant 2h, puis le mélange est transféré dans un bain de glace et laissé agiter pendant 15 minutes. Une quantité précise de TPAOH pur (63,78 g ou 41,45 g) est ajoutée goutte à goutte au mélange et laissé sous agitation pendant 90 minutes tout en gardant la température du bain à 0 °C. Ensuite, le mélange est transféré dans un bain d'huile à 80 °C et laissé sous agitation pendant 4 h pour évaporer l'éthanol. Finalement, le pH du gel est ajusté à 12,2 en ajoutant de l'eau distillée progressivement. Le gel obtenu, est transféré dans deux autoclaves en Téflon de 250 ml et cristallisé à 170 °C avec une vitesse de rotation de 120 rpm dans une étuve tournante pendant 48 h. Une fois la cristallisation est terminée, le matériau est récupéré par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et séché à 80 °C pendant une nuit, puis calciné à 550 °C sous air pendant 6 h avec une rampe de 1 °C/min.

Les échantillons de TS-1 obtenues ont été nommés **TS-1A** et **TS-1B** pour les larges et les petits cristaux respectivement.

I.1.2. Synthèse du précurseur lamellaire de Ti-MWW : Parent (1)

Le précurseur de Ti-MWW de structure lamellaire MWW est synthétisé selon le protocole donné par Wu et al.[2]. La préparation du gel de synthèse est effectuée à température ambiante, pour cela, 45,625 g de PI (Piperidine) sont dissoutes dans 128,25 g H₂O dans un bécher en Téflon de 250 mL pendant 30 minutes. Cette solution est ensuite scindée en deux parties et mises dans des béchers en Téflon, l'une on ajoute 31,05 g de H₃BO₃ et l'autre 1,52 g TBOT, les deux solutions ont été laissées sous agitation pendant 30 minutes. Ensuite, 11,25 g de SiO₂ (aérosil200) sont ajoutés dans chacune des solutions et agitées pendant 1 h, puis les deux sont mélangées et laissées sous agitation pendant 90 minutes. Le gel obtenu est versé dans deux autoclaves en Téflon de 250 mL et cristallisé à 170 °C pendant 7 jours avec une vitesse de rotation de 200 rpm. Une fois la cristallisation est terminée, le précurseur est récupéré par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et séché à 80 °C pendant une nuit.

Le matériau synthétisé est nommé **Parent (1)**. Une quantité de la poudre obtenue a été directement calcinée sous air à 550 °C pendant 6 h (1 °C/ min). La zéolithe obtenue est nommée **Parent Calciné (2) (Figure.II.1)**.

I.1.2.1. Lavage acide du précurseur lamellaire

Dans le but d'éliminer le titane et le bore en extra-réseau, un lavage acide au HNO₃ est effectué suivant le protocole proposé par Wu et al. [2].

1 g de poudre de précurseur (**Parent (1)**) est mis dans 20 mL de la solution 2M HNO₃ chauffé à 100 °C pendant 20 h à reflux. La poudre est récupérée avec centrifugation, lavée avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre et séchée à 80 °C pendant une nuit. Le matériau obtenu est

nommé **Lavé au HNO₃ (3)**. Une partie de cette poudre est calcinée sous air à 550 °C pendant 6h avec une rampe de 1 °C/min, et appelée **Lavé au HNO₃- Calciné (4) (Figure.II.1)**.

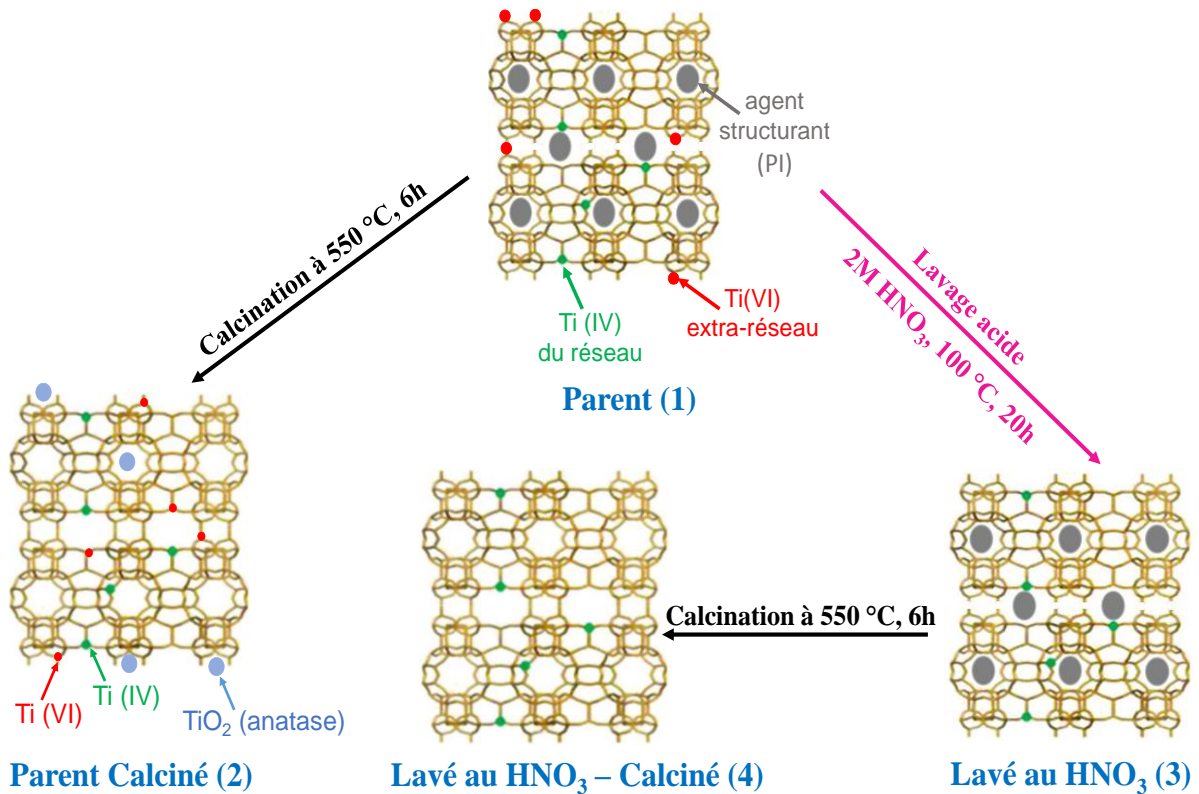


Figure.II.1. Schéma explicatif des différents traitements de mise en forme appliqués sur la Ti-MWW synthétisée.

I.2 Synthèse des zéolithes de type aluminosilicates

I.2.1. Al-MCM-22

La Al-MCM-22 de structure MWW identique à la Ti-MCM-22 a été synthétisée dans le but d'effectuer une étude cinétique approfondie du processus de la hiérarchisation par méso-structuration et son impact sur la structure MWW. La Al-MCM-22 a été utilisée comme modèle de référence. Le protocole établi dans cette synthèse est celui proposé par Corma et al.[3]. Dans

un bécher en Téflon 0,6 g de NaOH et 0,92 g NaAlO₂ sont dissous dans 124,2 g H₂O à température ambiante pendant 30 minutes, puis 7,61 g HMI sont ajoutés et la solution est agitée pendant 1 h. Une fois que la solution est bien homogénéisée, 9,23 g aérosil 200 sont ajoutés avec une agitation mécanique de 1000 rpm. Le gel obtenu est transféré dans un autoclave et cristallisé 150 °C pendant 7 jours avec une rotation 60 rpm. Le produit de synthèse est récupéré par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre, séché à 80 °C toute la nuit et enfin calciné sous air à 550 °C pendant 6 h (1 °C/min). Le matériau obtenu est nommé **MCM-22C**.

Tableau.II.1. Produits chimiques utilisés : fournisseurs et pourcentage de pureté.

Produits Chimiques	Fournisseurs et pureté
TEOS	Acro organics, 98 %
TBOT	Sigma-Aldrich, 97 %
TPAOH	Sigma-Aldrich, 40 %
PI	Sigma-Aldrich, 99 %
H ₃ BO ₃	Sigma-Aldrich, > 99,5 %
HNO ₃	Sigma-Aldrich, 69 %
NaOH	Fisher Chemical, > 97 %
NaAlO ₂	Fisher Chemical
HMI	Sigma-Aldrich, 99%
NH ₄ NO ₃	Sigma-Aldrich
NH ₄ F	Sigma-Aldrich, 98 %
HF	Fisher Chemical, 47- 51 %
CTAB	Alfa-Aesar, 98 %
H ₂ O ₂	Sigma-Aldrich, 30 % dans l'eau
acétonitrile	Sigma-Aldrich, > 99,9 %
Toluène	Fisher Chemical, > 99 %
Méthylphényl Sulfide (Thioanisole)	Sigma-Aldrich, > 99%
Dibenzothiophène	Sigma-Aldrich, > 99%

II. Modification post-synthèse des zéolithes parentes

Les zéolithes possèdent un système microporeux, dont la taille des pores ne dépassant pas 2 nm. Cependant, leur utilisation en catalyse les rend restreints en raison des limitations diffusionnelles, ce qui provoque la désactivation. Pour cela, des traitements post-synthèse (alcalins, acide, sels, tensioactifs) sont effectués afin de créer une porosité supplémentaire plus importante et améliorer ainsi leurs propriétés catalytiques.

II.1 Lixiviation au NH₄F

La lixiviation des zéolithes synthétisées est effectuée en mettant en suspension 1 g de zéolithe dans 20 g d'une solution de 40 % NH₄F, placé dans un bain d'huile, le mélange est ensuite chauffé à 50 °C avec une agitation de 550 rpm pendant 90 minutes pour la TS-1 et 60 minutes pour les différents échantillons de Ti-MWW. Une fois que le temps de traitement est écoulé, le flacon contenant le mélange réactionnel est directement plongé dans de l'eau froide, le solide est ensuite récupéré par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée (quatre fois) et séché à 80 °C pendant une nuit. La poudre finale est calcinée à 550 °C sous air pendant 4 h avec une rampe de 1 °C/min.

Les échantillons obtenus sont nommés TS-1AH et TS-1BH pour les larges et petits cristaux respectivement.

Les matériaux obtenus pour la Ti-MWW, leur nomenclature est mentionnée dans le **tableau.II.2** (page 59).

II.2 Désilication par NaOH

Le traitement de désilication est appliqué pour la zéolithe Ti-MWW seulement, ce processus est effectuée en mettant 1 g de zéolithe parente dans 30 mL d'une solution de 0,2 M NaOH, dans un flacon placé dans un bain d'huile chauffé à 65 °C pendant 30 minutes. Ensuite, la suspension est récupérée par centrifugation, lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séchée à 80 °C pendant une nuit. La poudre finale est calcinée sous air à 550 °C pendant 6 h (1 °C/ min) (**Figure.II.2**). La nomenclature des échantillons obtenus est mentionnée dans le **tableau.II.2** (page 59).

II.3 Traitement avec HF

Dans le cas des zéolithes titanosilicates, le traitement post-synthèse à l'acide est généralement utilisé pour la lixiviation des espèces de Ti de l'extra-réseau, afin d'éviter la formation de la phase anatase après calcination du matériau. Néanmoins, ce traitement laisse pratiquement inchangé les espèces de Ti de réseau et aucun changement des propriétés texturales n'a été observé. Dans le but d'étudier l'impact des solutions acides sur la structure MWW, un traitement acide avec HF est appliqué sur les différents matériaux de Ti-MWW. À cet effet, 1 g de zéolithe est dispersée dans 30 mL d'une solution de 0,2 M HF. Ensuite, le mélange est mis dans un bain d'huile et chauffé à 65 °C pendant 60 minutes, après ce temps de traitement le matériau est récupéré par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre, séché à 80 °C pendant une nuit. Pour s'assurer qu'aucune impureté n'est restée dans le matériau, celui-ci est calcinée sous air à 550 °C pendant 4h (1 °C/min) (**Figure.II.2**). La nomenclature des matériaux obtenus est mentionnée dans le **tableau.II.2** (page 59).

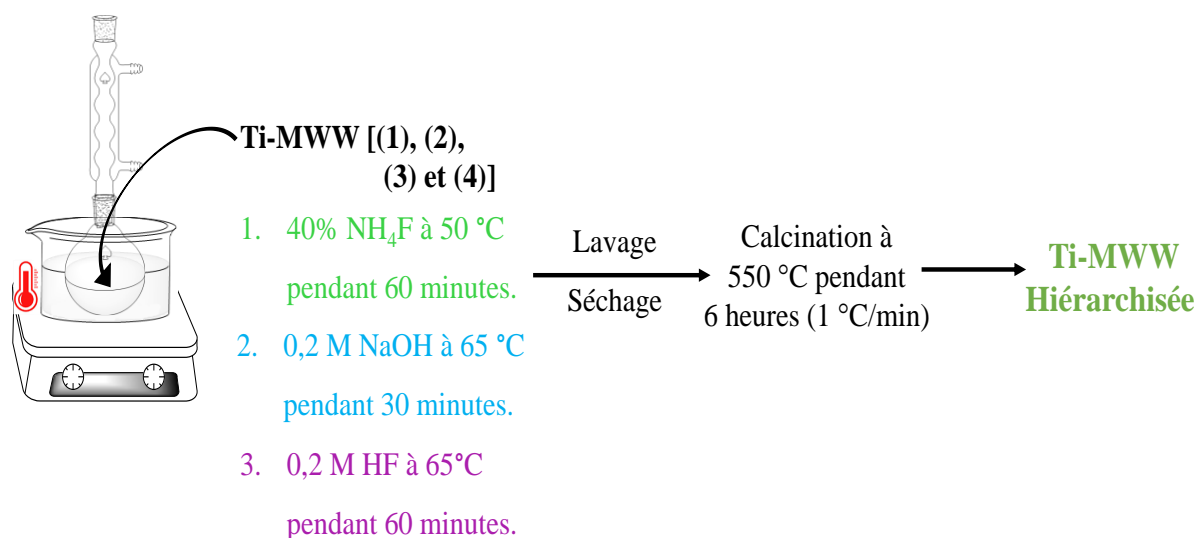


Figure.II.2. Schéma récapitulatif des différents traitements post-synthèse appliqués sur les quatre matériaux de Ti-MWW préparés.

Tableau.II.2. Appellation des différents échantillons de Ti-MWW obtenus après la hiérarchisation

Traitement appliqué	Parent (1)	Parent Calciné (2)	Lavé au HNO ₃ (3)	Lavé au HNO ₃ - Calciné (4)
NH₄F	Parent-NH ₄ F	Parent Calciné - NH ₄ F	Lavé au HNO ₃ - NH ₄ F	Lavé au HNO ₃ - Calciné - NH ₄ F
NaOH	Parent -NaOH	Parent Calciné -NaOH	Lavé au HNO ₃ -NaOH	Lavé au HNO ₃ - Calciné -NaOH
HF	Parent -HF	Parent Calciné -HF	Lavé au HNO ₃ -HF	Lavé au HNO ₃ - Calciné -HF

II.4 Méso-structuration avec NaOH-CTAB

La hiérarchisation par méso-structuration implique en premier une désilication partielle de la zéolithe avec un agent de désilication, tel que NaOH. Ensuite, les fragments de silice lixiviés, chargés négativement, interagissent électrostatiquement avec les chaînes carbonées de tensioactif chargées positivement. Ces interactions ainsi que l'auto-assemblage des cations tensioactifs en micelles à l'intérieur des cristaux de zéolithe entraînent une réorganisation de la structure cristalline pour former des mésopores autour des micelles[4–6]. Ce processus permet d'obtenir un matériau avec une mésoporosité de taille uniforme. En effet, pour voir le comportement de la structure MWW vis-à-vis ce traitement, la Al-MCM-22 a été synthétisée et soumise à ce type de traitement de la hiérarchisation.

0,3 g de zéolithe est dispersée dans un flacon de 250 mL contenant un mélange de solutions (6 mL de 0,1M CTAB et 6 mL de la solution 0,4 M NaOH), ce flacon est ensuite chauffé dans un bain d'huile à 70 °C à différents temps. Le solide est récupéré par centrifugation une fois que le traitement est terminé, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH ≈ 7,

séché et enfin calciné sous air à 550 °C pendant 6 h (1 °C/min) pour retirer les molécules de tensioactifs bloquées à l'intérieur des pores.

Les échantillons obtenus de la hiérarchisation de MCM-22 sont nommés MCM-22-OH (pour le traitement au NaOH seul) et MCM-22-OH/CTA-x (avec x est le temps de traitement au NaOH/CTAB en heure: 0,5 ; 6 et 48).

III. Techniques de caractérisation physico-chimiques

Afin de déterminer les différentes propriétés des matériaux synthétisés, quatre principales méthodes de caractérisation ont été établies : les propriétés structurales (DRX, UV-Vis, IR-ATR, IR-Pyridine, ICP-OES, RMN), les propriétés texturales (physiorption de N₂, porosimétrie à intrusion de mercure), les propriétés morphologiques (MET, MEB) et enfin la caractérisation des propriétés catalytiques (CPG).

III.1. Caractérisation des propriétés structurales

III.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des Rayons X est une technique de caractérisation rapide, non destructive et précise, utilisée principalement pour la détermination de la structure, la cristallinité et la pureté des matériaux analysés. Les données obtenues par cette technique permettent aussi de déterminer les paramètres de mailles, l'ordre des atomes dans le réseau cristallin, déformations intrinsèques ainsi que la taille moyenne des cristallites.

Le faisceau de rayons X monochromatiques incident pénètre le réseau cristallin de l'échantillon à analyser avec un angle entrant précis, ces rayonnements sont ensuite diffractés avec un angle

thêta (appelé angle de diffraction) égal à la moitié de l'angle de rayonnement d'origine. La diffraction est obtenue si seulement si, les rayons X incidents ont des longueurs d'onde similaires à l'espace inter-atomique (espace inter-réticulaire « d »). Cette interférence est appelée constructive et donc la loi de Bragg (**équation.II.1**) est vérifiée.

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

où : n : ordre de diffraction (un nombre entier) ;

λ : longueur d'onde de rayon X incident ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ;

d_{hkl} : espace inter-réticulaire (\AA) ;

θ : angle de Bragg (radian) ;

La structure cristalline des matériaux synthétisés, ont été caractérisés avec un diffractomètre de type PANalytical EMPYREAN X-ray (avec une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA), en utilisant une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($1,54059 \text{ \AA}$), sur une gamme de $2\theta = 5$ à 45° , et un pas de balayage de $0,013^\circ \text{ min}^{-1}$.

En plus des informations données (cristallinité, pureté et phases obtenues) par les diffractogrammes des matériaux analysés, ces derniers ont été utilisés pour le calcul de la taille moyenne des cristallites, désignée par CCS (Coherent Crystal Size) ainsi que les déformations intrinsèques (Strain désignées par ϵ). En utilisant la loi de Williamson-Hall [7,8] qui considère que l'élargissement des pics de DRX est dû à la fois de la taille des cristallites (β_{taille}) ainsi que la microdéformation des nanocristaux ($\beta_{\text{déformation}}$) d'où l'élargissement (β_{total}) total est donné par la relation suivante :

$$\beta_{\text{total}} = \beta_{\text{taille}} + \beta_{\text{déformations}} \quad (\text{équation.II.2})$$

$$\beta_{\text{taille}} = \frac{K\lambda}{\text{CCS}} \times \frac{1}{\cos\theta} \quad (\text{équation.II.3})$$

$$\text{où : } \beta_{\text{déformation}} = 4\varepsilon \times \tan\theta \quad (\text{équation.II.4})$$

Le développement de l'équation (équation.2) donne l'équation (équation.II.5)

$$\cos\theta \times \beta_{\text{total}} = \frac{K\lambda}{\text{CCS}} + 4\varepsilon \times \sin\theta \quad (\text{équation.II.5})$$

La taille des cristallites **CCS** et la déformation ε sont tirées par le tracé de la droite :

$$\cos\theta \times \beta_{\text{total}} = f(4 \times \sin\theta) \quad (\text{équation.II.6})$$

Où : **CCS** (nm) est donnée par l'ordonnée à l'origine (c) : $c = \frac{K\lambda}{\text{CCS}}$

La déformation « ε » est la pente de cette droite.

Avec : β_{total} ou **FWHM** (**F**ull **W**idth at **H**alf of the **M**aximum): est la largeur à mi-hauteur (en radian) des pics caractéristiques de la zéolithe donnée par Origin9.

K : Constante égale à 0,89.

λ : longueur d'onde de rayon X incident ($\lambda = 0,15406$ nm).

θ : angle de Bragg (radian).

III.1.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible par Réflectance Diffuse (DRUV-Visible)

Lorsqu'un échantillon (liquide, gaz ou solide) est soumis à des rayonnements électromagnétiques avec des longueurs d'onde variant de 200 – 400 nm (domaine ultraviolet) jusqu'à 400 – 800 nm (domaine lumière visible), certaines radiations sont absorbées, d'autres transmises, et une autre partie est réfléchi sur la surface de l'échantillon. Tandis que, dans le cas d'un échantillon solide, les rayonnements ne pénètrent pas le matériau mais ils subissent

une réflexion multiple. Pour évaluer les rayonnements réfléchis l'équation de Kubelka-Munk (**équation.II.10**) a été développée pour corriger le spectre de réflectance diffuse en un spectre d'absorption donnant au finale la réflectance en fonction de coefficient d'absorption (K) et de diffusion (S) [9].

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (\text{équation.II.7})$$

Où : $f(R_{\infty})$ est la fonction de Kubelka-Munk.

R_{∞} : est la réflectance absolue de la couche (le rapport entre le spectre de réflectance diffuse de l'échantillon et la référence (BaSO_4)).

K : est le coefficient d'absorption.

S : est le coefficient de diffusion qui est proportionnel à la fraction de rayonnement diffusé.

Afin de vérifier l'état de coordination de titane (Ti) présent dans la structure des zéolithes préparées, les échantillons ont été analysés en mode réflectance diffuse sur un appareil UV-Visible-PIR Cary 5000 Varian-Agilent en utilisant BaSO_4 comme référence dans l'intervalle de longueur d'onde de 200 à 800 nm.

III.1.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge ou spectroscopie vibrationnelle est une technique analytique permet l'exploit des transitions vibrationnelles d'une molécule irradiée par des rayonnements électromagnétiques dans le domaine infrarouge qui varie généralement entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Lorsque la fréquence IR appliquée est égale à la fréquence naturelle de vibration d'un groupe fonctionnel, le rayonnement IR est absorbé, ce qui donne une valeur de crête caractéristique.

III.1.4. Quantification de l'acidité de Lewis et Brønsted par adsorption de Pyridine suivie par IR

Les échantillons sont analysés avec un Spectromètre infrarouge de marque Thermo Nicolet, modèle iS50 avec séparatrice en KBr et détecteur GTGS. L'acquisition s'effectue avec 64 scans et une résolution de 4 cm^{-1} .

Avant l'adsorption de pyridine les échantillons sont formés en pastille très fine d'une masse d'environ 20 mg et prétraités à 450 °C sous air (avec une rampe de 2 °C/min) pendant une nuit, suivi d'un vide secondaire (10^{-5} mbar) pendant 1h à 200 °C puis un spectre de référence (spectre de la zéolithe pure) est pris pour distinguer par la suite les bandes correspondantes à la pyridine adsorbée. Ensuite, la pyridine est introduite en excès à 150 °C en envoyant une pression à l'équilibre de 2 mbar environ pendant 5 min dans la cellule. Après ces 5 min, le vide secondaire est fait dans la cellule durant 1h à la même température (150 °C) afin d'évacuer la pyridine physisorbée et un spectre est alors pris. Afin d'évacuer les molécules de pyridine chimisorbées sur les sites acides de la zéolithe, la température est augmentée à 250 °C, 350 °C et 450 °C et un spectre est pris pour chaque température après 1 h sous vide.

La détermination de la nature des sites acides ainsi que leurs force d'acidité est facilement obtenu par l'adsorption de pyridine suivie par la spectroscopie IR à transformée de Fourier. Après introduction de la pyridine dans la zéolithe, différentes bandes apparaissent sur le spectre

IR collecté dans l'intervalle 1700 – 1400 cm⁻¹, correspondant à l'interaction des molécules de pyridine avec les sites acides. Le **Tableau.II.3** présente les différentes bandes IR détectées [10].

Tableau.II.3 : attribution des différentes bandes de vibrations IR détectées après adsorption de pyridine sur une zéolithe acide.

Nature des sites acides	Sites de Brønsted	Sites de Lewis
Longueur d'onde (cm ⁻¹)	1635	1621
	1545	1576
	1397	1455

La concentration des sites acides peut-être aisément quantifiée en utilisant les aires de leurs bandes caractéristiques (1455 et 1545 cm⁻¹) et appliquant la loi de Beer Lambert :

$$C = \frac{A \times S}{\epsilon \times m} \dots\dots\dots(\text{équation.II.8})$$

Où : C : Concentration en sites acide de Lewis ou Brønsted (μmol. g⁻¹)

A : est les aires des bandes de Brønsted et Lewis (cm⁻¹).

S : La surface de la pastille (2 cm²).

ε : Coefficient molaire d'extinction de chaque site qui est égal à 1,28 et 1,13 cm.μmol⁻¹ pour les sites de Brønsted et Lewis respectivement.

III.1.5. Spectroscopie d'émission optique avec plasma couplé par induction (ICP-EOS)

La spectroscopie d'émission optique avec plasma couplé par induction (communément désignée par ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectroscopy) est une technique de caractérisation élémentaire permettant de quantifier la teneur massique des éléments inorganiques présents dans un échantillon donné. Ces éléments sont soumis à une excitation électronique lors de passage dans le plasma (généralement argon), ces éléments libèrent ensuite une quantité de photons qui sera détectée, transmis par le système optique et comparées aux étalons dont la concentration des éléments est préalablement connue.

Avant chaque analyse, une masse équivalente à 50 mg de nos matériaux est soumise à une dissolution totale dans une solution de mélange d'acides (HF, HNO₃, HCl, H₃BO₃) à des concentrations assez élevées. Le dosage des éléments (Si, Ti et Al) contenus dans la solution aqueuse est effectué avec un spectromètre Perkin-Elmer Optima 2000 DV avec un plasma d'argon.

III.1.6. Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN)

La résonance magnétique nucléaire du solide « haute résolution » est une technique spectroscopique fondée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques, dont le nombre quantique de spin non nul ($I \neq 0$). Elle permet de renseigner sur l'environnement chimique des atomes ciblés, la cristallinité, le nombre et la nature des sites cristallographiques ainsi que les connectivités entre les différents sites.

Exposé à un champ magnétique externe très intense, le moment magnétique nucléaire du noyau atomique peut acquérir deux niveaux d'énergie différents, par conséquent, les

moments magnétiques prennent un mouvement de précession autour de l'axe principal du champ magnétique. Pour atteindre la résonance des spins nucléaires, un rayonnement électromagnétique (radiofréquence) d'impulsion perpendiculaire au champ initial, est appliqué à une fréquence légèrement faible à celle du premier, ce qui induit à la transition des niveaux d'énergie. Après ce phénomène d'impulsion le noyau relâche l'énergie absorbée pour rebondir progressivement à son niveau initial (relaxation), produisant le signal RMN.

Les interactions anisotropes (interactions directes dipôle-dipôle, blindage magnétique par les électrons voisins), des molécules dans les échantillons solides, ces interactions sont très importantes ce qui rend le traitement des signaux de RMN plus compliqué. Pour restreindre la contribution de ces interactions, l'échantillon est mis en rotation rapide avec un angle de 54.7° (angle magique ou MAS en anglais : Magic Angle Spinning) par rapport à l'axe du champ magnétique initial.

Les échantillons de MCM-22 ont été analysés, en collaboration avec Mme Valérie Montouillout du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI), CNRS, Orléans, France. Les spectres RMN MAS de ^{29}Si ont été obtenus sur un spectromètre Bruker AVANCE II 400 MHz ($B_0 = 9,4 \text{ T}$) fonctionnant à 79,4 MHz, utilisant une vitesse de rotation de 10 kHz. Les déplacements chimiques de ^{29}Si sont donnés par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS). Environ 6000 scans ont été ajoutés en utilisant une impulsion $\pi/4$ et un délai de recyclage de 30 seconde, assurant une relaxation complète du signal. Par ailleurs, les spectres RMN à haute résolution de ^{27}Al ont été obtenus sur un instrument Bruker AVANCE III 850 (champ principal 20 T-850 MHz) fonctionnant à 221,6 MHz, équipé d'une tête de sonde MAS à haute vitesse (vitesse de rotation de 30 kHz dans des rotors en zircone sans aluminium d'un diamètre de 2,5 mm). De plus, les spectres MAS 1D ont été acquis après une seule impulsion courte ($\pi/18$) assurant une excitation quantitative et

une quantification de la transition centrale de ^{27}Al . Selon l'échantillon, 6000 à 11000 scans ont été accumulés avec un délai de recyclage de 1 seconde. Les déplacements chimiques de ^{27}Al ont été référencés par rapport au signal d'une solution de 1 M d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Tous les spectres ont été déconvolués en utilisant le programme Dmfit.

III.2. Caractérisation des propriétés texturales

Pour déterminer les différentes caractéristiques texturales des solides poreux (surface spécifique, volume poreux, la taille des pores, ...), on fait pratiquement appel à la méthode de physisorption d'un gaz à la surface du solide par la force de Van der Waals, à des pressions allant jusqu'à sa pression de vapeur saturante et à températures données, ainsi que l'intrusion d'un liquide non mouillant (mercure) à l'intérieur des pores sous pression. Néanmoins, la dernière méthode est utilisée uniquement pour les matériaux dans le diamètre des pores est élevé ($> 4 \text{ nm}$).

Dans notre cas, on a choisi l'azote à 77 K pour caractériser les matériaux dont la porosité est moyennement élevée ($< 4 \text{ nm}$). Pour les matériaux avec une mésoporosité plus développée la technique d'intrusion de mercure a été utilisée.

III.2.1. Adsorption-désorption d'azote à 77 K

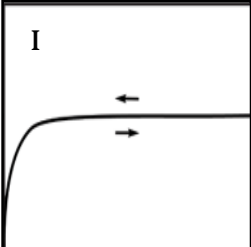
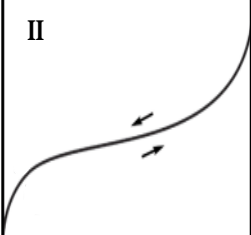
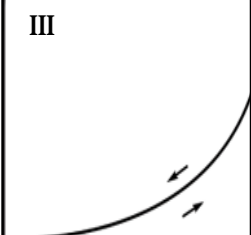
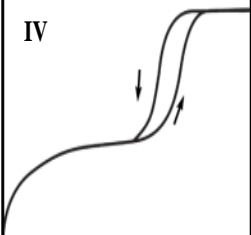
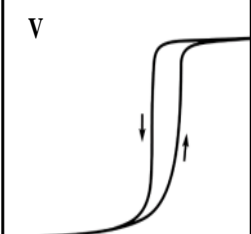
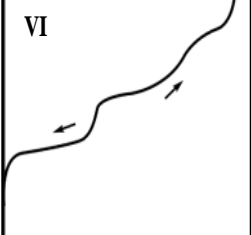
La caractérisation de la porosité des matériaux préparés dans ces travaux de thèse est effectuée avec un appareil Micrometrics 3Flex à 77 K. Les échantillons ont été dégazés au préalable sur un Smart Vac Prep de chez Micromeritics sur deux paliers de températures différentes, le premier est à 90 °C pendant 1 heure pour évacuer l'humidité absorbée puis à

300 °C ou 350 °C pour enlever les impuretés pouvant être bloquées à l'intérieur des pores pendant 10 heures avec une rampe de 10 °C. min⁻¹ et 1 mmHg. s⁻¹.

Le principe de cette technique est basé sur l'adsorption physique multicouche d'un gaz inerte, diazote, à la surface d'un matériau poreux par des liaisons faibles de type Van der Waals, généralement cette adsorption se produit avant que le gaz n'atteigne sa pression de tension de vapeur saturante (1 atm pour l'azote). Le suivi de phénomène d'adsorption donne lieu à la formation des isothermes, représentant la variation de volume de molécules de gaz adsorbées, appelé adsorbat, en fonction de la pression relative de celui-ci, à une température constante.

La physisorption est considérée réversible suite à la diminution de la pression relative, une fois que celle-ci atteint la valeur de la pression de vapeur saturante de l'adsorbat, une boucle d'hystérésis apparaît lorsque les courbes d'adsorption et de désorption ne concordent pas. Selon les matériaux caractérisés, différentes formes de boucles d'hystérésis peuvent être obtenues et chaque forme correspond à un modèle de porosité particulier. En 1985, IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a regroupé six types d'isothermes d'adsorption correspondant aux différents modèles de porosité (**Tableau.II.4**) [11].

Tableau.II.4. Classification des différents types d'isothermes de physisorption selon IUPAC.

Type d'isotherme	Interprétation
	<ul style="list-style-type: none"> • (I) Matériaux microporeux (diamètre des pores < 2 nm). Une adsorption importante à très faibles P/P_0 dû au remplissage des micropores, une fois que ceux-ci sont remplis, un plateau de saturation est atteint.
	<ul style="list-style-type: none"> • (II) Matériaux macroporeux (diamètre des pores > 50 nm), l'allure de l'isotherme résulte d'une adsorption mono et multicouche sur une surface ouverte.
	<ul style="list-style-type: none"> • (III) Matériaux non-poreux ou macroporeux, interaction adsorbant-adsorbat très faible, contrairement au type II, la quantité adsorbée reste limitée à la pression de saturation.
	<ul style="list-style-type: none"> • (IV) Matériaux mésoporeux, (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm) caractérisés par la présence d'une boucle d'hystérésis qui se forme à partir de $P/P_0 > 0,4$ correspondant au remplissage capillaire des pores.
	<ul style="list-style-type: none"> • (V) Matériaux mésoporeux avec interactions adsorbant-adsorbat très faibles (observée dans le cas d'adsorption de la vapeur d'eau par une surface hydrophobe).
	<ul style="list-style-type: none"> • (VI) Matériaux non-poreux de surface très uniforme, caractérisé par une adsorption couche par couche.

À partir de l'isotherme d'adsorption obtenue, plusieurs informations sur les propriétés texturales peuvent-être soit directement tirées de l'isotherme, le cas du volume total poreux, pris dans ces travaux à $P/P_0 = 0,96$ ou $P/P_0 = 0,6$, selon le matériau en question suivant **l'équation.II.9**, ou calculées en utilisant les différentes méthodes déjà existantes dans la littérature.

$$V_{p.t} = \frac{V_{ads} \times M_{N_2}}{V_M \times \rho} \quad (\text{équation.II.9})$$

Où : V_{ads} : Volume du gaz adsorbé à P/P_0 donné (cm^3) ;

M : Masse molaire de l'azote ($28,0134 \text{ g.mol}^{-1}$) ;

V_M : Volume molaire ($22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

ρ : masse volumique de l'azote ($0,808 \text{ g. cm}^{-3}$) ;

❖ La surface spécifique BET

La théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller) s'appuie sur le développement d'une équation simplifiée permettant de décrire quantitativement les isothermes d'adsorption physique caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire, partant du modèle de Langmuir qui a été élaboré pour l'adsorption mon-moléculaire. Cette équation, appelée transformée de BET (**équation.II.10**), n'est considérée valable qu'à des pressions relatives d'équilibre inférieures à 0,35 afin de remonter à la quantité de diazote nécessaire pour former une monocouche à la surface de solide.

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{n_m \times C} + \frac{(C-1)}{n_m \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{équation.II.10})$$

Où : $\frac{P}{P_0}$: Pression relative

n : quantité de diazote adsorbée.

n_m : quantité de l'adsorbat nécessaire pour la formation de la monocouche.

C : Constante BET.

Le tracé de la droite de $\frac{\frac{P}{P_0}}{n\left(1-\frac{P}{P_0}\right)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ dans le domaine $0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$ permet

de calculer C et n_m à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement, suivant les équations :

$$\text{Pente : } a = \frac{(C-1)}{n_m \times C} \rightarrow n_m = \frac{1}{a+b} \quad (\text{équation.II.11})$$

$$\text{Ordonnée à l'origine : } b = \frac{1}{n_m \times C} \rightarrow C = \frac{1}{n_m \times b} \quad (\text{équation.II.12})$$

Une fois que n_m est déterminé, la surface spécifique BET peut-être calculée en utilisant l'équation.13

$$S_{\text{BET}} = n_m N_A \sigma \quad (\text{équation.II.13})$$

Où : S_{BET} : surface spécifique BET (m^2/g)

n_m : quantité de l'adsorbat nécessaire pour la formation de la mono-couche (mol/g).

N_A : nombre d'Avogadro égal à $6,023 \times 10^{23}$

σ : Surface occupée par une molécule d'azote ($\sigma = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

Le calcul du volume microporeux correspondant au volume des pores de diamètre inférieur à 2 nm et la surface externe ont été effectués en utilisant la méthode t-plot, qui consiste à représenter la variation du volume du gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur statique de la couche « t » adsorbée. Ces calculs ont été effectués en utilisant une isotherme d'adsorption d'une silice non-poreuse comme référence. L'épaisseur statique « t » de la couche adsorbée est donnée par la loi de Boer (équation.II.14).

$$t(\text{nm}) = \sqrt{\frac{0,1399}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}}} \quad (\text{équation.II.14})$$

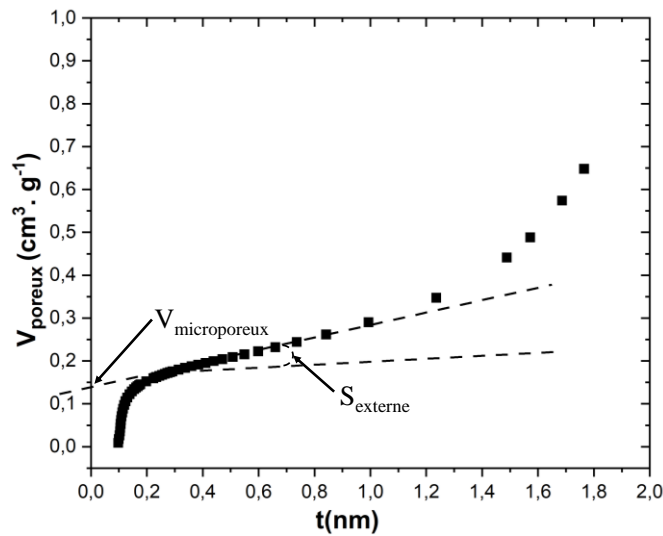


Figure.II.3. Méthode de détermination du volume microporeux et la surface externe par la méthode de t-plot.

La distribution de la taille des pores est déterminée par la méthode DFT (Density Functional Theory) suivant un modèle contenu dans un logiciel développé pour les composés zéolithiques au laboratoire IC2MP- Poitiers, France.

III.2.2. La porosimétrie à intrusion de mercure

La porosimétrie à intrusion de mercure permet de caractériser la mésoporosité (> 4 nm), la macroporosité (jusqu'à 800 µm) et de déterminer la distribution de la taille des pores présents dans un matériau poreux. Cette technique est basée sur la pénétration d'un liquide non-mouillant (mercure), à l'intérieur des pores à des pressions importantes (**Figure.II.4**). La tension superficielle et l'angle de contact (> 90 °) de mercure sont assez élevés que celui-ci ne pénètre pas par capillarité, mais par la force de pression qui doit-être inversement proportionnelle au diamètre des pores (plus la taille des pores est faible, plus la pression de pénétration est élevée), d'où vient la loi de Washburn permettant de calculer le diamètre des pores [12,13]:

$$D = \frac{-2\gamma \cos \theta}{P} \quad (\text{équation.II.15})$$

Où : D : diamètre des pores.

γ : tension superficielle de mercure.

θ : angle de contact liquide – solide.

P : pression appliquée.

Les échantillons sont préalablement dégazés sous vide pour éliminer l'humidité et analysés sur un appareil Micromeritics AUTOPORE IV 9500 avec une pression allant de la pression atmosphérique jusqu'à 33000 psi. La poudre est mise dans un pénétromètre et immergée dans le mercure liquide, l'augmentation progressive de la pression dans la cellule permet l'intrusion de mercure dans le système poreux. La variation du volume d'intrusion mesuré est proportionnelle à la pression appliquée (ou le diamètre des pores). Cependant, la distribution de la taille des pores est générée par le suivi de la variation de volume d'intrusion en fonction de la pression de l'extrusion.

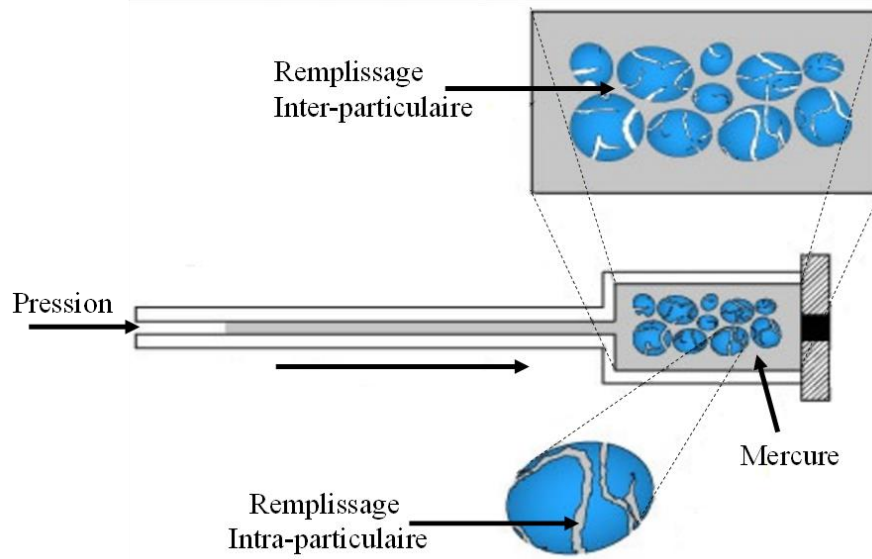


Figure.II.4. Le processus de l'intrusion intra et inter-particulaire de mercure dans le matériau à analyser [14].

III.3 Caractérisation des propriétés de morphologies

III.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour avoir plus d'informations sur la forme, taille des cristallites ainsi que la surface de certains matériaux synthétisés (TS-1). L'échantillon à analyser est dispersé sur un support recouvert d'une couche très fine de carbone (dont la surface est adhésive), et placé dans une chambre et mis sous vide, pour avoir plus de précision de mesure. Les images MEB des échantillons ont été obtenues par un appareil JEOL JSM-7900F.

Le principe de cette technique est basé sur la projection d'un faisceau d'électrons fin provenant de lampes à filament de tungstène sur un échantillon à analyser. La sonde électronique balaye de manière régulière la surface de l'échantillon et celui-ci réémet à son tour deux principaux types d'électrons de différents niveaux d'énergie sont détectés par des détecteurs spéciaux : des

électrons primaires rétrodiffusés avec une énergie très élevée, donnant des informations sur la composition atomique de l'échantillon, et les électrons secondaires de faible énergie, qui servent principalement à révéler la morphologie du matériau analysé.

III.3.2. Microscopie Electronique à Transmittance (MET)

En plus des informations obtenues de la microscopie électronique à balayage et la physisorption d'azote à 77 K, la microscopie électronique à transmission (MET), permet d'obtenir plus de détails sur la structure interne (morphologie, la porosité, ainsi que la cristallinité) du matériau à analyser. Les échantillons préparés avant et après hiérarchisation ont été analysés sur un appareil de JEOL 2100, fonctionnant à une tension de 200 kV avec une source d'électron de LaB₆ et équipé d'une caméra Gatan Ultra scan.

Le même principe que la microscopie électronique à balayage, sauf que celle-ci le faisceau d'électron traverse l'échantillon et les atomes qui le constituent, les électrons transmis sont alors projetés sur un écran fluorescent placé au-dessous de l'échantillon analysé qui traduit le signal en image.

IV. Réactions catalytiques

Afin d'étudier l'apport des différents traitements post-synthèse sur les performances catalytiques des échantillons préparés, deux réactions modèles ont été choisies avec deux molécules de taille différentes : Méthylphényl sulfide (MPS, Thioanisole) et Dibenzothiophène (DBT).

IV.1. Oxydation de Méthylphényl sulfide (MPS, Thioanisole)

Dans un ballon tricol de 50 ml à fond rond contenant une solution de 15 ml de l'acétonitrile et 1,5 mmol de toluène, utilisés respectivement comme solvant et étalon interne, est préparée préalablement et plongée dans un bain d'huile à 60 °C sous une forte agitation (1000 rpm). 1,5 mmol de méthylphényl sulfide sont ajoutés à la solution et laissés agités pendant 2 minutes, le premier prélèvement ($t = 0$) est effectué. Ensuite 50 mg de catalyseur et 3 mmol de H_2O_2 (30 %) sont ajoutés, un prélèvement est effectué chaque 15 minutes jusqu'à 240 minutes.

Les échantillons prélevés sont caractérisés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), en utilisant un chromatographe Agilent 7820A équipé d'une colonne capillaire DB-5 (30 m \times 0,25 mm, 0,25 μ m) et d'un détecteur FID.

IV.2. Oxydation de dibenzothiophène (DBT)

En utilisant la même procédure détaillée ci-dessus, différentes quantités de dibenzothiophène ont été mises en réaction (1,5 ; 0,4 et 0,2 mmol). Les échantillons prélevés sont analysés sur le même chromatographe avec une colonne capillaire HP-5 (30m ; 0,32mm ; 0,25 μ m).

IV.3. Les tests à blanc

Les tests à blanc (sans ajout de catalyseur) sont effectués afin de mesurer l'impact du catalyseur sur la réaction. Dans la réaction d'oxydation de dibenzothiophène (DBT), une quantité de 0,2 mmol du substrat et 2 mmol H_2O_2 (30%) sont mis en solution.

Les différents paramètres de réaction (conversion, productivité et vitesse initiale) sont calculés selon les formules suivantes :

$$\text{Conversion \%} = \frac{n_0 - n_t}{n_0} \times 100 \quad (\text{équation.II.16})$$

$$\text{Productivité (t)} = \frac{n_t \times \text{Conv}(t)}{t \times m} \times 100 \quad (\text{mmol. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (\text{équation.II.17})$$

$$\text{Vitesse initiale (t)} = a \frac{n_t}{m} \times 0.01 \quad (\text{mmol. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (\text{équation.II.18})$$

Où : n_0 et n_t est le nombre de moles du réactif mis en réaction à « $t=0$ » et l'instant « t » respectivement.

Conv (t) : conversion à un instant « t ».

t , m et a : sont respectivement, le temps (minute), masse de catalyseur (g) et la pente de tracé de la conversion en fonction du temps entre 0 et l'instant t .

V. Caractérisation des propriétés catalytiques

V.1. Chromatographie en phase gazeuse CPG

Au cours des réactions d'oxydation plusieurs prélèvements ont été effectués afin de suivre la cinétique de chaque réaction établie, ces échantillons sont ensuite caractérisés par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil de Agilent 7820A équipé d'une colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flammes (FID). Deux différentes colonnes ont été utilisées :

- DB-5 : pour la caractérisation des produits issus de l'oxydation de Methylphenyl sulfide (MPS), d'une longueur de 30 mètres, 0,25 mm de diamètre, et une largeur de 0,25 μm .

- HP-5 : pour les produits issus de l'oxydation de dibenzothiophène d'une longueur de 30 mètres, 0,32 mm de diamètre, et une largeur de 0,25 μm .

Le principe de cette méthode repose sur la séparation et la quantification des composés contenant dans un mélange réactionnel. L'échantillon liquide est injecté en amont de la colonne qui sera par la suite évaporé, à une température caractéristique de l'évaporation des composés, et transporté par un gaz inerte (appelé gaz vecteur) (généralement H_2 ou N_2), qui l'entraîne à travers la colonne. Les composés sont séparés les uns des autres à l'intérieur de la colonne en fonction de leur affinité vis-à-vis la phase stationnaire et le temps de rétention de chacun. En aval, un détecteur à ionisation de flammes (FID), sert à détecter les composés sortants de la colonne donnant des signaux (chromatogramme) de l'intensité en fonction du temps de rétention de chaque composé.

VI. Références

- [1] A.J.H.P. van der Pol, A.J. Verduyn, J.H.C. van Hooff, Why are some titanium silicalite-1 samples active and others not?, *Applied Catalysis A: General* 92 (1992) 113–130. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80310-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80310-9).
- [2] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, A Novel Titanosilicate with MWW Structure. I. Hydrothermal Synthesis, Elimination of Extraframework Titanium, and Characterizations, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2897–2905. <https://doi.org/10.1021/jp002816s>.
- [3] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite, *Zeolites* 15 (1995) 2–8.
- [4] J. Y. Ying and J. Garcia-Martinez, US Patent, No. 7,589,041 B2, Sept. 15, 2009.
- [5] J. Garcia-Martinez, US Patent, 7,807,132, 2010.
- [6] J. Garcia-Martinez, US Patent, 8,008,223, 2011.
- [7] D. Nath, F. Singh, R. Das, X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study, *Materials Chemistry and Physics* 239 (2020) 122021. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>.
- [8] K.R. Desai, S.T. Alone, S.R. Wadgane, S.E. Shirsath, K.M. Batoo, A. Imran, E.H. Raslan, M. Hadi, M.F. Ijaz, R.H. Kadam, X-ray diffraction based Williamson–Hall analysis and rietveld refinement for strain mechanism in Mg–Mn co-substituted CdFe₂O₄ nanoparticles, *Physica B: Condensed Matter* 614 (2021) 413054. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413054>.
- [9] J. Torrent, V. Barrón, Diffuse Reflectance Spectroscopy, in: A.L. Ulery, L. Richard Drees (Eds.), *SSSA Book Series*, American Society of Agronomy and Soil Science Society of

America, Madison, WI, USA, 2015: pp. 367–385.
<https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>.

- [10] J. Čejka, A. Corma, S. Zones, eds., *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, 1st ed., Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9783527630295>.
- [11] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [12] C.A. León y León, *New perspectives in mercury porosimetry*, *Advances in Colloid and Interface Science* 76–77 (1998) 341–372. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00052-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00052-9).
- [13] S. Sasanian, T.A. Newson, *Use of mercury intrusion porosimetry for microstructural investigation of reconstituted clays at high water contents*, *Engineering Geology* 158 (2013) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.03.002>.
- [14] poro_mercure-isabelle_beurroies.

Résultats et discussion

Chapitre III :

Impact de la taille des cristallites sur l'activité catalytique de la TS-1

Le développement de nouvelles stratégies de la hiérarchisation non destructives permettant de préserver à la fois la cristallinité et les sites actifs de la zéolithe est un véritable défi. À ce propos, dans ce chapitre nous établirons deux nouvelles méthodes de synthèse de TS-1 mésoporeuse, avec un taux de cristallinité élevé et sans modifier le rapport Si/Ti.

I. Introduction

La substitution isomorphe des atomes de titane dans la structure MFI a conféré à la Ti-ZSM-5 (communément appelée la TS-1) des propriétés catalytiques inédites. En effet, la TS-1 s'est révélée être le catalyseur le plus prometteur dans l'oxydation hétérogène. Cependant, à l'instar des aluminosilicates conventionnelles, la TS-1 présente des limitations diffusionnelles significatives vis-à-vis les substrats volumineux, ce qui rend ainsi son utilisation très limitée. Pour pallier ce problème, le développement des matériaux de type titanosilicates purement mésoporeux, tels que la Ti-MCM-41, Ti-SBA-15, Ti-MCM-48,...etc., a été exploré. Néanmoins, ces derniers présentent une stabilité thermique et mécanique inférieures à celle des structures zéolithiques [1–3]. La hiérarchisation de la TS-1 apparaît donc comme étant la solution la plus adéquate pour obtenir un catalyseur hautement réactif avec un taux de diffusion optimal [4]. Pour y parvenir, deux stratégies ont été adoptées, notamment la synthèse des zéolithes à porosité hiérarchisée et la production des zéolithes nanométriques[5]. Les zéolithes hiérarchisées sont généralement obtenues par des traitements post-synthèse ou par l'ajout des molécules organiques, dites mésoporogènes, dans le gel de synthèse permettant d'obtenir des matériaux à porosité hiérarchisée directement de la synthèse hydrothermale [6,7].

Pour mieux expliquer, les traitements post-synthèse ont pour objectif la lixiviation d'une partie des atomes constituant le réseau cristallin de la zéolithe afin de générer de la mésoporosité (et/ou macroporosité) et par conséquent, les matériaux résultants peuvent assurer une sélectivité élevée et une diffusion plus rapide. Cependant, il est intéressant de préciser aussi que cette technique ne convient qu'à un nombre limité de structures zéolithiques. En plus de la perte d'un nombre plus ou moins important de sites actifs, ces traitements contribuent également à la destruction partielle ou totale de la charpente zéolithique. Ensuite, l'idée d'incorporer des molécules des agents de mésoporosité (y compris les nanoparticules de carbone, tensioactifs,

organosilanes, silice mésoporeuse, polymères,...etc.), dans le gel de synthèse a aussi suscité un intérêt particulier, mais la complexité des processus de synthèse et la cherté de ces composés rendent leur application industrielle moins intéressante [8]. Par ailleurs, les nanozéolithes (de taille inférieure à 200 nm) ont fait l'objet d'un grand intérêt, en raison de leurs utilisations dans différentes applications industrielles y compris la catalyse, l'adsorption, la médecine, l'optoélectronique [9].

Dans ce contexte, diverses approches de synthèse des nanozéolithes ont été explorées, à savoir, le chauffage par micro-ondes, la sonication, ou même à des basses températures ainsi que l'incorporation de molécules d'organosilanes dans le gel de synthèse. Parfois, la cristallisation est effectuée dans un milieu enrichi en solvants organiques tels que le formamide, ou le toluène, utilisés comme agents minéralisants en remplacement de l'eau, ce qui, combiné à l'incorporation d'organosilanes, favorise la formation de cristaux nanométriques de zéolithe. Cependant, la synthèse de zéolithes nanométriques demeure un processus très complexe et fortement influencé par plusieurs paramètres de synthèse, tels que, le type d'additifs organiques et d'agents structurants, la source de silicium et de titane (ou d'aluminium) ainsi que les conditions de cristallisation comme la température, la pression et le temps de cristallisation. De plus, ces méthodes présentent souvent l'inconvénient de la faible incorporation des atomes de Ti dans la structure zéolithique et des taux de cristallisation très faibles [9–12].

À cet effet, dans ce chapitre nous présenterons des techniques prometteuses de la synthèse des nanozéolithes, à partir de la méthode classique appliquée pour la synthèse des TS-1 microcristallines. Ensuite, nous introduirons la lixiviation au fluorure d'ammonium (NH_4F), comme technique de la hiérarchisation post-synthèse afin d'améliorer les propriétés texturales et catalytiques des zéolithes synthétisées. Cette méthode, a été déjà appliquée avec succès sur la ZSM-5 et la Beta, et a démontré d'excellents résultats en termes de préservation

des propriétés structurales et chimiques des zéolithes parentes [13–17]. Pour voir l'impact des ions de fluorures sur la TS-1, nous appliquerons ce traitement aux échantillons synthétisés et les résultats seront discutés en détail.

II. Caractérisation des zéolithes parentes

Comme déjà détaillé dans le **chapitre II (section.I.1.1)**, les deux zéolithes TS-1 parentes ont été synthétisées suivant un protocole classique sans modification de la composition du gel de synthèse. Le rapport molaire du gel est : 1TEOS : 0,01 TBOT : x TPAOH : H₂O, avec deux rapports distincts de TPAOH/TEOS où x = 0,4 et 0,26. Les deux matériaux obtenus sont nommés TS-1A et TS-1B, respectivement.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X (Figure.III.1) des deux matériaux a donné deux diffractogrammes identiques correspondants à la structure MFI parfaitement cristallisée.

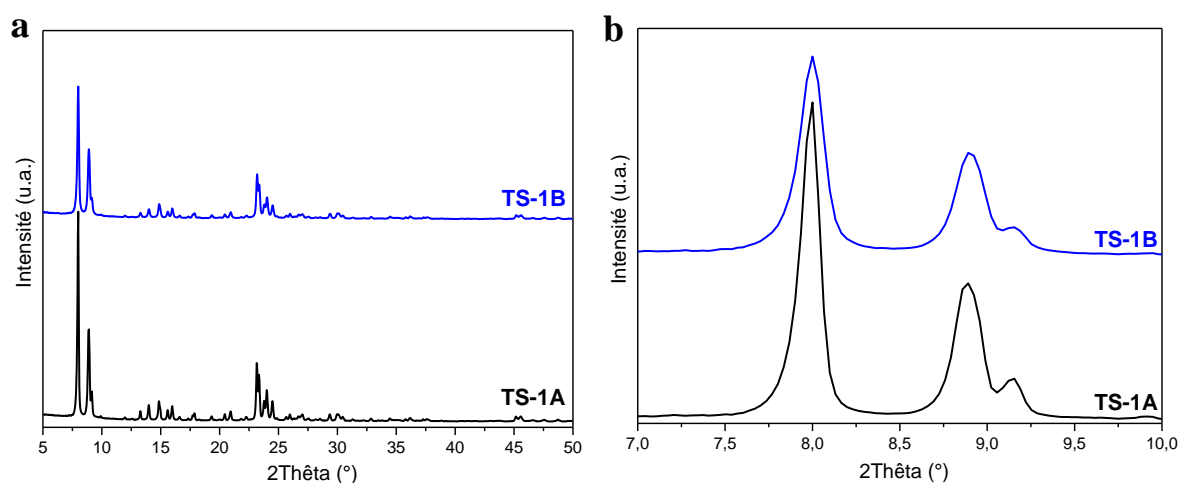


Figure.III.1. Diffractogrammes des rayons X des zéolithes parentes TS-1A et TS-1B (a) et vue agrandie de la région 2Thêta [7 -10] (b).

La différence qu'on peut observer sur ces deux diffractogrammes est la largeur des pics, où celle de la TS-1B semble plus importante que la TS-1A (Figure.III.1.b), ce qui génère une différence dans la distribution de la taille des cristallites. L'évaluation de ce paramètre par le calcul de CCS (Coherent Crystal Size) à partir de ces diffractogrammes, donne des valeurs de 177 et 95 nm pour TS-1A et TS-1B, respectivement (Tableau.III.1). Ces valeurs sont appuyées par des observations des images MEB et MET pour lesquelles la taille des particules de TS-1A est environ deux fois plus élevée que celle de TS-1B (Figure.III.2 et Figure.III.3).

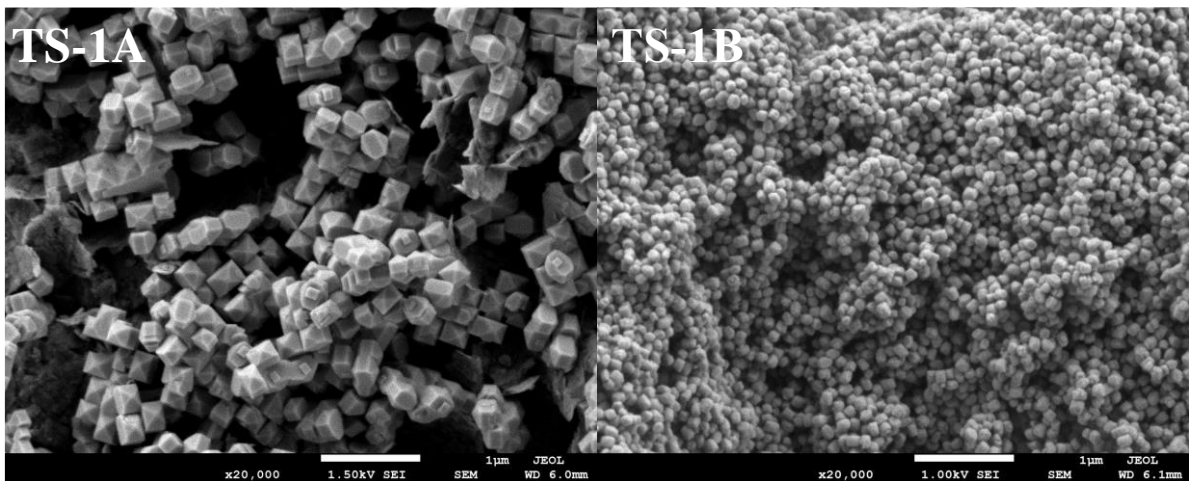


Figure.III.2. Images MEB des zéolithes parentes TS-1A (gauche) et TS-1B (droite).

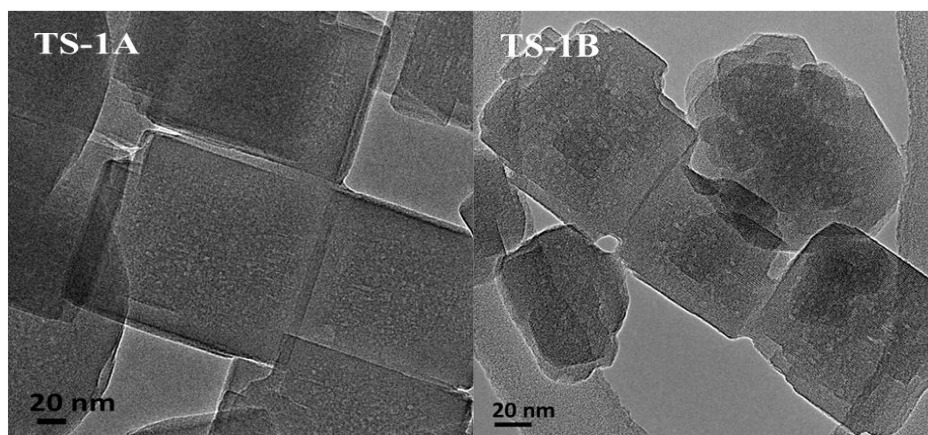


Figure.III.3. Images MET de zéolithes parentes TS-1A (gauche) et TS-1B (droite).

Les isothermes de physisorption de N₂ à 77 K des deux zéolithes sont caractéristiques des matériaux microporeux (Figure.III.4). L'isotherme de TS-1B présente une adsorption d'azote élevée à des pressions relatives supérieures à 0,85 indiquant la présence d'une condensation intercrystalline, typique des zéolithes de taille nanométrique [10]. Il est aussi intéressant de noter que la surface externe de la TS-1B est deux fois plus grande que celle de TS-1A passant de 46 m² g⁻¹ à 93 m² g⁻¹. Cela indique que la diminution de la taille des cristallites augmente significativement la surface externe des zéolithes. Ce résultat est bien en accord avec la littérature [9,18].

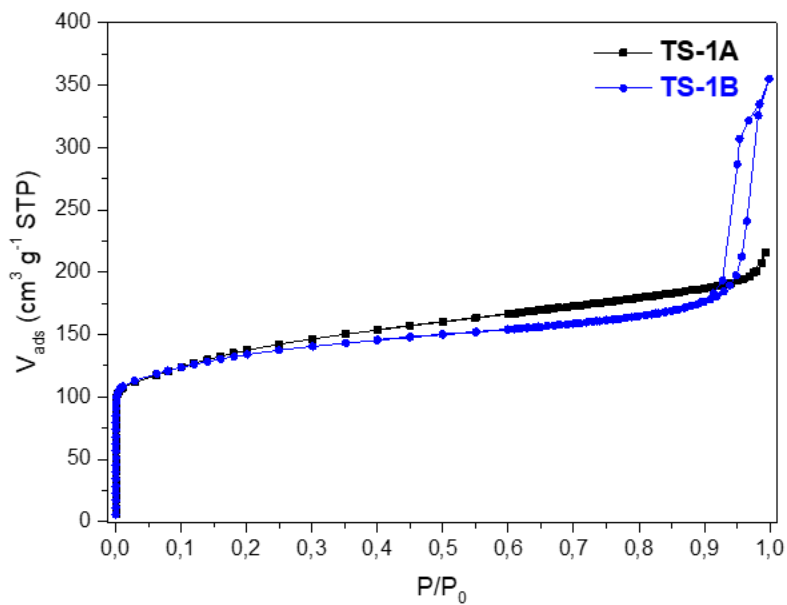


Figure.III.4. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K des zéolithes parentes TS-1A (a) et TS-1B (b)

Tableau.III.1. Propriétés texturales et chimiques des zéolithes parentes.

Échantillons	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{ext} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{micro} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^d (cm ³ g ⁻¹)	CCS ^e (nm)	Si/Ti ^f
TS-1A	473	46	0,20	0,04	177	91
TS-1B	484	93	0,19	0,14	95	97

a et b : surface totale BET et la surface externe respectivement,
c et d : volume microporeux et mésoporeux,
e : la CCS (Coherent Crystal Size : taille cohérente des cristaux),
f : le rapport molaire de Si/Ti déterminé par ICP.

La coordination des sites de Ti a été étudiée par spectroscopie UV-Vis (Figure.III.5). En effet, les deux zéolithes parentes présentent une bande d'absorption principale vers 210 nm caractéristique des espèces de Ti (IV) constituant le réseau cristallin [19]. Un très faible épaulement est aussi observé vers 260 nm, lié à la présence de certains oligomères d'oxyde de titane (Ti octa-coordonné) [20].

En résumé, la variation de la quantité de TPAOH incorporée dans le gel de synthèse a peu d'impact sur le rapport Si/Ti, qui passe de 91 à 97 pour TS-1A et TS-1B, respectivement, mais elle influence sur la taille des cristallites, qui s'élève avec l'augmentation de la quantité de TPAOH.

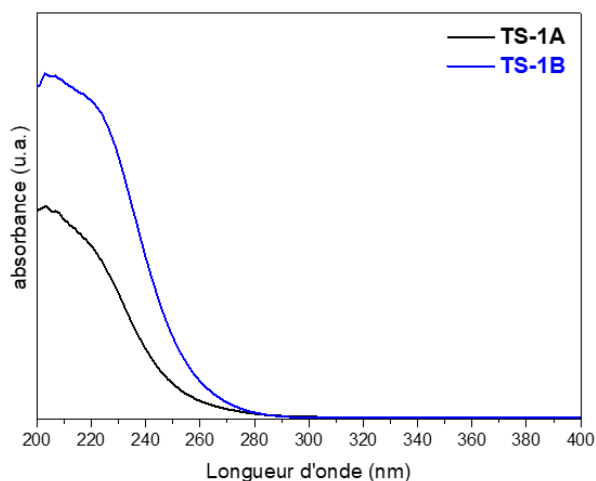


Figure.III.5. Spectres UV-Visible des zéolithes parentes TS-1A (a) et TS-1B (b).

III. Caractérisation des zéolithes hiérarchisées :

L'application du traitement au fluorure d'ammonium (NH_4F) sur les deux matériaux de TS-1 synthétisés a révélé d'importantes modifications des propriétés texturales. Une réduction de $0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ du volume microporeux est notée pour les deux échantillons (Tableau.III.2). Une importante adsorption d'azote à des pressions relatives élevées ($0,9 \leq P/P_0 \leq 1$) pour les échantillons hiérarchisés, indiquant la création de mésopores voire même des macropores (Figure.III.6).

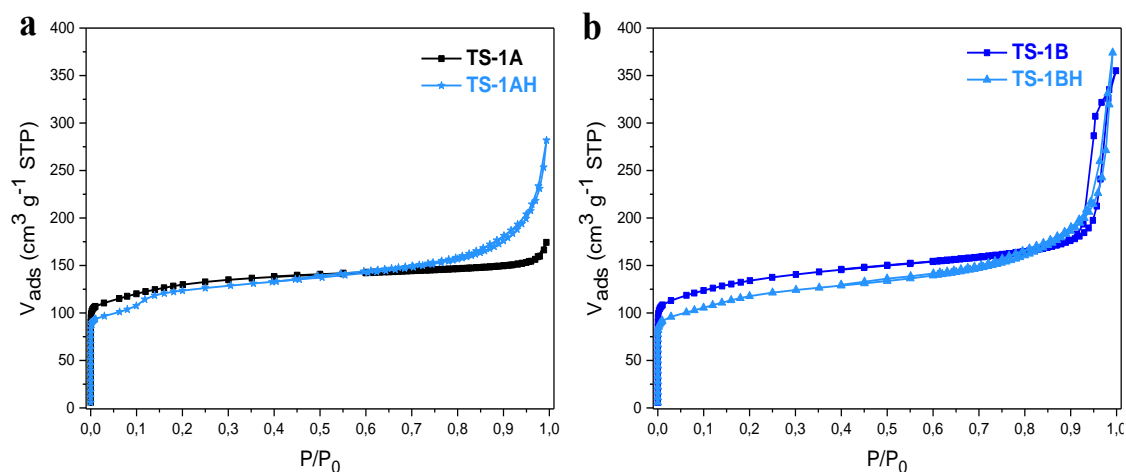


Figure.III.6. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K des zéolithes TS-1A(a) et TS-1B(b) parentes et hiérarchisées.

Ce résultat a été aussi corroboré par l'intrusion de mercure (Figure.III.7), dont la TS-1AH présente une intrusion de mercure dans la plage de 100 à 10 nm, révélant la présence de macro- et mésopores.

Cette observation est aussi confirmée par les images MET, qui montrent le développement de grandes cavités à l'intérieur des cristaux de TS-1AH (Figure.III.8). En

revanche, les mésopores développés sont distribués de manière plutôt homogène à l'intérieur des cristaux plus petits TS-1BH.

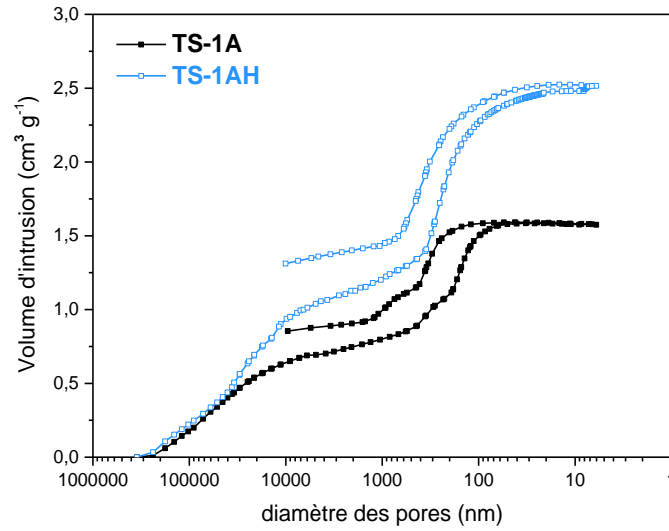


Figure.III.7. Intrusion et extrusion de mercure sur TS-1A e TS-1AH.

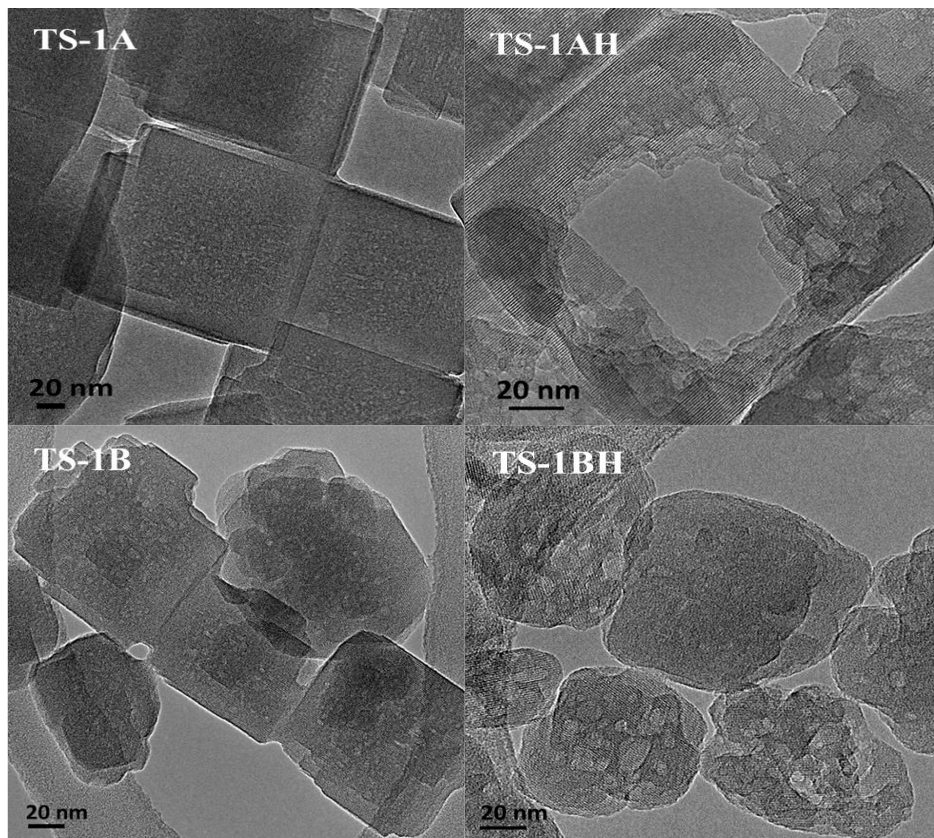


Figure.III.8. Images MET des matériaux parents (TS-1A, TS-1B) et Hiérarchisés (TS-1AH, TS-1BH).

Par ailleurs, le traitement avec NH_4F a peu d'impact sur la cristallinité globale des échantillons, comme en témoignent les diffractogrammes des rayons X (Figure.III.9) présentant des réflexions typiques de la structure MFI pure et aucune phase amorphe n'est apparue. De plus, un élargissement de la largeur des pics des échantillons hiérarchisés est aussi remarquable, indiquant la diminution de la taille des cristallites (Figure.1, annexe I).

Afin de confirmer les observations tirées de la diffraction des rayons X, la taille cohérente des cristallites (CCS) a été calculée et les valeurs de CCS des zéolithes après la hiérarchisation indiquent une réduction des domaines de diffraction pour ces échantillons (Tableau.III.2).

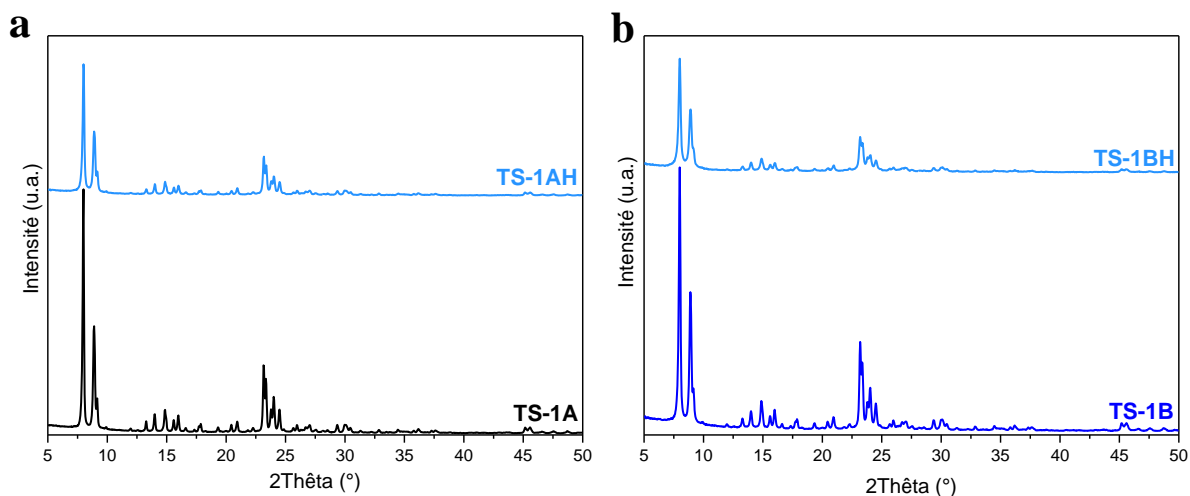


Figure.III.9. Diffractogrammes des rayons X des zéolithes TS-1A(a) et TS-1B(b) parentes et hiérarchisées.

Tableau.III.2. Les propriétés texturales et chimiques des échantillons préparés.

Échantillons	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{ext} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{micro} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{méso} ^d (cm ³ g ⁻¹)	CCS ^e (nm)	Si/Ti ^f
TS-1A	473	46	0,2	0,04	177	91
TS-1AH	447	110	0,16	0,16	105	87
TS-1B	484	93	0,19	0,14	95	97
TS-1BH	414	130	0,15	0,2	49	99

a et b : surface totale BET et la surface externe respectivement,
c et d : volume microporeux et mésoporeux,
e : la CCS (Coherent Crystal Size : taille cohérente des cristaux),
f : le rapport molaire de Si/Ti déterminé par ICP.

De plus, les propriétés chimiques des zéolithes hiérarchisées ne sont pas affectées par le processus de lixiviation au NH₄F. Le rapport Si/Ti est presque constant (Tableau.III.2), comme il a été constaté pour le rapport Si/Al de la zéolithe aluminosilicate ZSM-5 [21].

Les sites Ti restent en position tétraédrique (Ti (IV)) après la hiérarchisation, (Figure.III.10), indiquant que malgré les modifications texturales importantes engendrées lors de la gravure, les propriétés chimiques demeurent inchangées ce qui confirme la fiabilité du traitement appliqué.

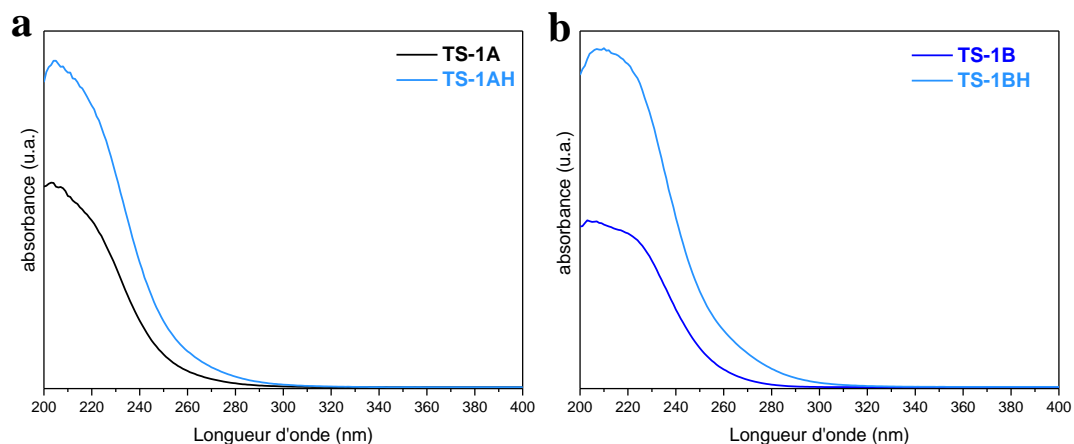


Figure.III.10. Spectres UV-Visible des zéolithes TS-1A(a) et TS-1B(b) parentes et hiérarchisées.

Les spectres IR des échantillons traités sont identiques à ceux des échantillons parents (Figure.III.11) dans la région entre 3000 et 4000 cm^{-1} , dans laquelle les bandes de vibration des silanols à 3730 cm^{-1} sont généralement observées. Cela indique que le traitement au NH_4F ne crée pas de défauts de structure.

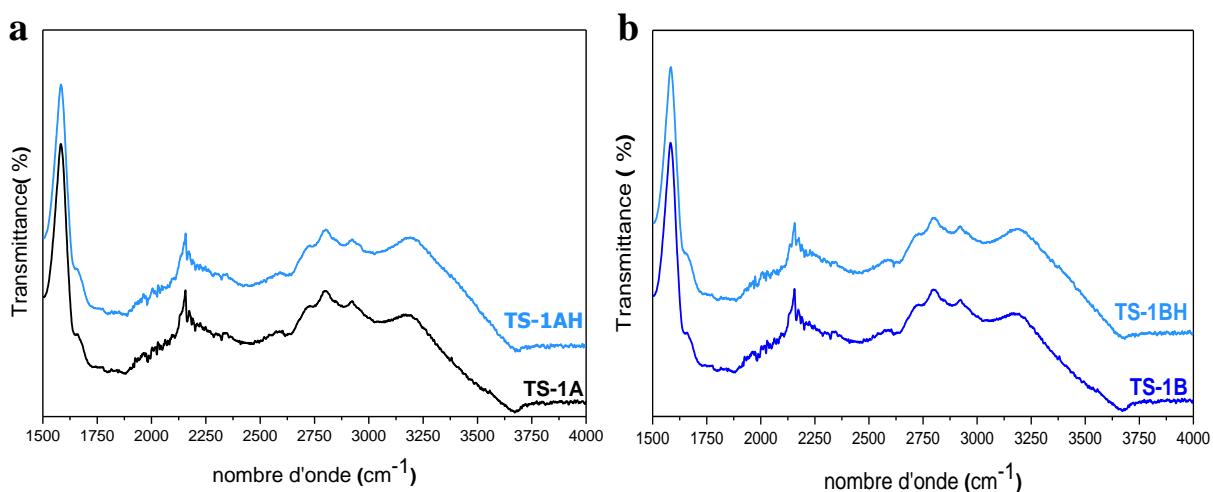


Figure.III.11. Spectres infrarouge de TS-1A (a) et TS-1B (b) des échantillons parents et hiérarchisés.

IV. Test catalytique : Réaction de désulfuration par oxydation

La réaction de désulfuration des composés soufrés a été pour longtemps un processus très complexe, pour cela, plusieurs techniques ont été proposées, à savoir, l'hydrodésulfuration, la désulfuration par adsorption sélective, la désulfuration biologique et la désulfuration par oxydation. Précédemment, l'hydrodésulfuration est considéré le procédé le plus fiable pour l'élimination du soufre dans certaines molécules, telles que : le thiophène, le benzothiophène, le dibenzothiophène,...etc. Néanmoins, la désulfuration des substrats plus encombrés comme 4,6-DMDBT reste ardue, en raison des problèmes d'encombrement stériques imposés par la taille de la chaîne alkyle. De plus, ce processus est réalisable qu'à des températures et des pressions très élevées [22,23]. C'est pourquoi, la désulfuration par oxydation est devenue une alternative très innovante pour l'élimination totale du soufre des combustibles [24,25]. En outre, ces réactions de sulfoxydation présentent un intérêt majeur pour la production de produits chimiques fins [26].

Afin d'étudier les performances catalytiques des matériaux préparés, notamment les TS-1 parents et hiérarchisés, ces derniers ont été testés comme catalyseurs dans l'oxydation douce de MPS en présence de peroxyde d'hydrogène comme oxydant (Schéma.III.1).

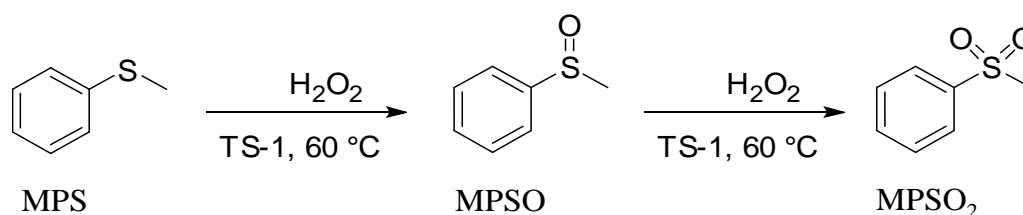


Schéma.III.1. Sulfoxydation de Méthylphényl sulfide (MPS) en présence de TS-1 comme catalyseur.

V. Activité-Sélectivité

La Figure.III.12 présente les profils cinétiques de l'oxydation du MPS pour les échantillons parents et les échantillons hiérarchisés (voir aussi Figure.2, Annexe. I). Il est à noter que l'oxydation des sulfures, s'effectue en deux étapes, produisant le composé mono-oxydé dans la première étape puis le dioxydé durant la seconde, qui sont respectivement le sulfoxyde (MPSO) et le sulfone (MPSO₂). La Figure.III.12(a), montre une conversion totale du MPS obtenue au bout de 45 minutes de réaction, en utilisant TS-1B, contrairement au TS-1A où l'oxydation totale est avérée très lente et a duré 105 minutes. Alors que, le rendement est plus élevé à la fois pour les échantillons TS-1B et TS-1BH à faible CCS (pour lesquels 100 % sont atteints au bout de 30 minutes de réaction), (Voir Figure.2, annexe I).

Par ailleurs, la vitesse initiale dépend fortement du CCS et augmente linéairement avec la diminution de ce paramètre jusqu'à atteindre un plateau et cela pour des valeurs inférieures à 100 nm (Figure.III.12.b). Ce résultat est en accord avec celui obtenu dans la littérature [27], indiquant ainsi que la réaction n'est pas limitée par la diffusion.

Il convient aussi de noter que, les zéolithes à faible taille des cristallites présentent des chemins de diffusion réduits et plus de 20 % de leurs sites actifs sont exposés à la surface externe de la zéolithe. De plus, la hiérarchisation des cristaux de taille importante a un effet identique à celui de la réduction de la taille des cristaux [12,28], ce qui peut expliquer la vitesse de réaction élevée obtenue dans le cas des catalyseurs TS-1B, TS-1BH et TS-1AH.

Il ressort aussi de ces résultats que la CCS a un impact sur la sélectivité de la réaction et c'est ce qu'on observe de la variation du rapport MPSO₂/MPSO à une conversion de 90 % du MPS (Tableau.III.3). Ce résultat indique que la plus grande longueur du chemin de diffusion dans l'échantillon TS-1A favorise la production de MPSO₂, tandis que pour les matériaux présentant une longueur de chemin de diffusion plus courte (TS-1BH), une plus grande

conversion en sulfoxyde (MPSO) est atteinte. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Martausova et al. [29]. Ils ont obtenu une sélectivité au MPSO₂ plus faible pour les matériaux de TS-1 avec un volume microporeux plus élevé. Plus précisément, dans le cas de TS-1 purement microporeuse et larges cristaux (comportant des chemins de diffusion très importants), l'oxydation de MPS s'effectue principalement dans les micropores où la molécule de MPS se fait oxydée premièrement sur un site actif pour produire MPSO et une seconde oxydation sur le site voisin donnant MPSO₂ (Figure.III.13), ce qui explique les valeurs des rapports MPSO₂ /MPSO trouvées dans le Tableau.III.3.

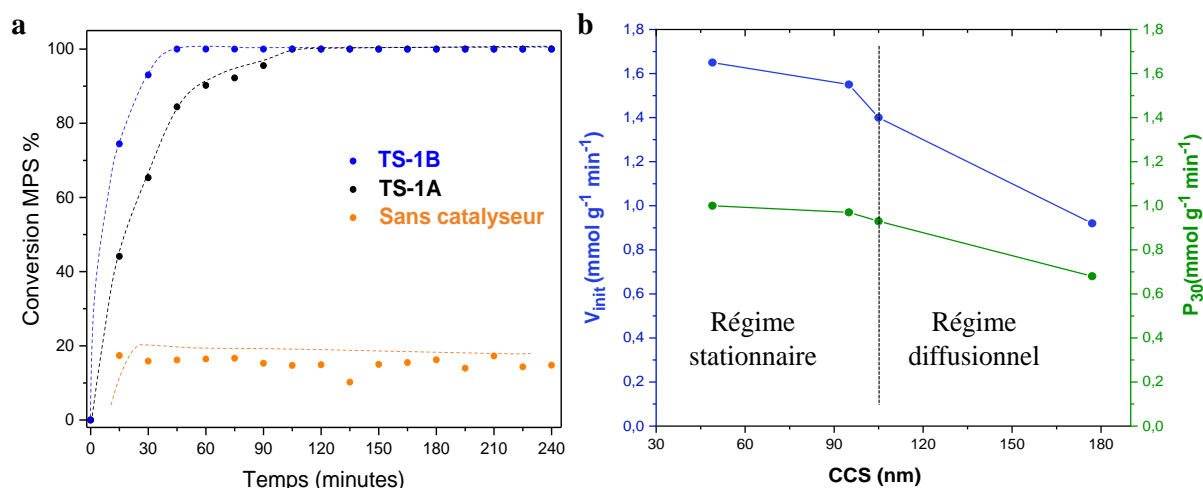


Figure.III.12. Conversion de MPS en fonction du temps avec la TS-1A et TS-1B et sans catalyseur (a), la variation de la vitesse initiale et la productivité en fonction de la taille des cristallites (b).

Tableau.III.3. Propriétés catalytiques des TS-1 parents et hiérarchisés.

échantillons	V _{init} ^a (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	P ₃₀ ^b (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	MPSO ₂ /MPSO ^c (30 % conv)	MPSO ₂ /MPSO ^d (90 % conv)
TS-1A	0,92	0,68	0,77	1,29
TS-1AH	1,41	0,93	1,05	1,01
TS-1B	1,55	0,97	1,09	1,15
TS-1BH	1,65	1	0,63	0,71
Sans Catalyseur	0,25	0,16	-	0,35 (max) ^e

a : vitesse initiale ;

b : productivité à 30 minutes de réaction ;

c, d : rapports de sélectivité à 30 et 90% de conversion respectivement ;

e : rapport de sélectivité à 19 % de conversion (taux de conversion maximal).

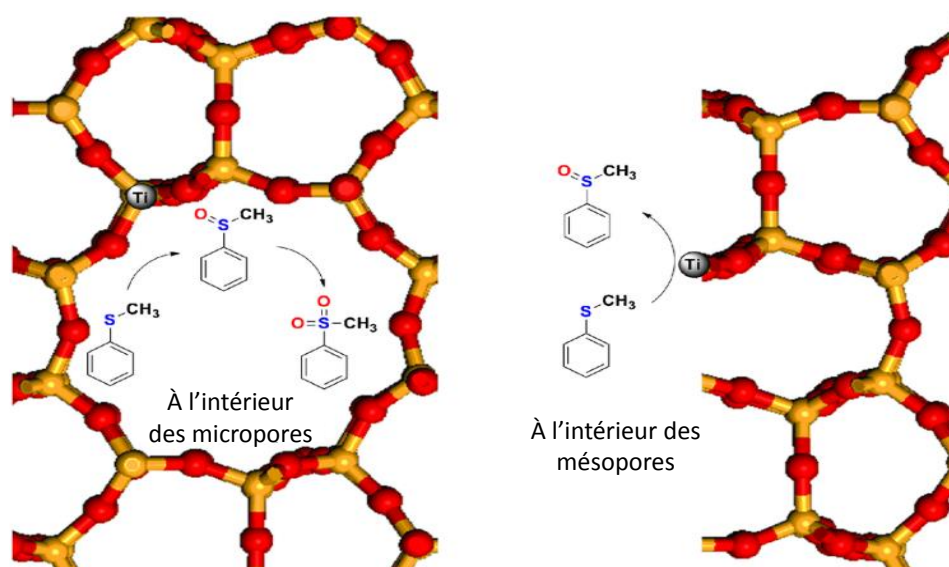


Figure.III.13. Différence entre la voie d'oxydation de MPS à l'intérieur des micropores et dans les mésopores de TS-1 [29].

VI. Conclusion

Comme cela a été mentionné précédemment, la synthèse des nanozéolithes a été pour longtemps considérée très complexe en raison de la difficulté des processus de synthèse, ou des coûts élevés des agents orientant à la synthèse des cristaux de taille nanométrique. Néanmoins, dans ce chapitre nous avons pu présenter une méthode très simple de synthèse de TS-1 avec des tailles de cristaux inférieures à 100 nm. En effet, des matériaux TS-1 avec différentes tailles de cristaux ont pu être obtenus en ajustant le rapport TPAOH/TEOS durant la synthèse. Un rapport plus bas favorise la synthèse des cristaux plus petits dont les propriétés chimiques sont par ailleurs similaires à celles des cristaux plus grands. Par ailleurs, le traitement au NH_4F a permis d'augmenter le volume mésoporeux en générant des mésopores plus grands (voire des macropores). Celui-ci n'a aucun impact sur les propriétés structurales et les zéolithes parentes restent intactes. La taille des cristaux et les traitements de la hiérarchisation ont eu un impact important sur les propriétés catalytiques lors de l'oxydation du thioanisole. À cet effet, la vitesse initiale a augmenté de façon linéaire avec la diminution du CCS jusqu'à atteindre un plateau à 100 nm. Cela indique que pour les matériaux de TS-1 dont la CCS est inférieure à 100 nm, la réaction n'est plus limitée par la diffusion. Les propriétés texturales jouent également un rôle important dans la sélectivité du catalyseur. Pour la TS-1 avec une CCS plus grande, une plus grande sélectivité vers le produit dioxydé (MPSO_2) a été observée, ce qui indique le degré plus élevé de réactions secondaires pour les matériaux présentant des longueurs de chemin de diffusion plus importantes.

VII. Références

- [1] J. Vernimmen, M. Guidotti, J. Silvestre-Albero, E.O. Jardim, M. Mertens, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, R. Psaro, F. Rodríguez-Reinoso, V. Meynen, P. Cool, Immersion Calorimetry as a Tool To Evaluate the Catalytic Performance of Titanosilicate Materials in the Epoxidation of Cyclohexene, *Langmuir* 27 (2011) 3618–3625. <https://doi.org/10.1021/la104808v>.
- [2] A. Sachse, V. Hulea, K.L. Kostov, N. Marcotte, M.Y. Boltoeva, E. Belamie, B. Alonso, Efficient mesoporous silica–titania catalysts from colloidal self-assembly, *Chem. Commun.* 48 (2012) 10648. <https://doi.org/10.1039/c2cc35127g>.
- [3] P. Wu, M. He, Y. Liu, H. Xu, L. Xu, *MWW-Type Titanosilicate: Synthesis, Structural Modification and Catalytic Applications to Green Oxidations*, 1st ed. 2013, Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39115-6>.
- [4] J. Přeč, R.E. Morris, J. Čejka, Selective oxidation of bulky organic sulphides over layered titanosilicate catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2775–2786. <https://doi.org/10.1039/C5CY02083B>.
- [5] V. Valtchev, L. Tosheva, Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications, *Chem. Rev.* 113 (2013) 6734–6760. <https://doi.org/10.1021/cr300439k>.
- [6] L.-H. Chen, M.-H. Sun, Z. Wang, W. Yang, Z. Xie, B.-L. Su, Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application, *Chem. Rev.* 120 (2020) 11194–11294. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00016>.
- [7] Y. Yao, Z. Yang, P. Zheng, Z. Diao, Enhancing the accessible TiO₆ concentration and the hydrophobicity of hierarchical TS-1 zeolites for alkene epoxidation and oxidative

- desulfurization, *Chemical Engineering Journal* 475 (2023) 146053. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146053>.
- [8] Q. Du, Y. Guo, H. Duan, H. Li, Y. Chen, H. Liu, Synthesis of hierarchical TS-1 zeolite via a novel three-step crystallization method and its excellent catalytic performance in oxidative desulfurization, *Fuel* 188 (2017) 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.045>.
- [9] G.-T. Vuong, V.-T. Hoang, D.-T. Nguyen, T.-O. Do, Synthesis of nanozeolites and nanozeolite-based FCC catalysts, and their catalytic activity in gas oil cracking reaction, *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.049>.
- [10] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals, *Microporous and Mesoporous Materials* 75 (2004) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.027>.
- [11] X. Yang, Y. Feng, G. Tian, Y. Du, X. Ge, Y. Di, Y. Zhang, B. Sun, F. Xiao, Design and Size Control of Uniform Zeolite Nanocrystals Synthesized in Adjustable Confined Voids Formed by Recyclable Monodisperse Polymer Spheres, *Angewandte Chemie* 117 (2005) 2619–2624. <https://doi.org/10.1002/ange.200462187>.
- [12] S. Mintova, J. Grand, V. Valtchev, Nanosized zeolites: Quo Vadis?, *Comptes Rendus Chimie* 19 (2016) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.005>.
- [13] G. Yang, Z. Qiu, J. Han, X. Chen, J. Yu, Fluoride etching opens access for bulky molecules to active sites in microporous Ti-beta zeolite, *Mater. Chem. Front.* 4 (2020) 2982–2989. <https://doi.org/10.1039/D0QM00388C>.
- [14] Z. Qin, L. Lakiss, J.-P. Gilson, K. Thomas, J.-M. Goupil, C. Fernandez, V. Valtchev, Chemical Equilibrium Controlled Etching of MFI-Type Zeolite and Its Influence on Zeolite

- Structure, Acidity, and Catalytic Activity, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2759–2766.
<https://doi.org/10.1021/cm400719z>.
- [15] S. Du, X. Chen, Q. Sun, N. Wang, M. Jia, V. Valtchev, J. Yu, A non-chemically selective top-down approach towards the preparation of hierarchical TS-1 zeolites with improved oxidative desulfurization catalytic performance, *Chem. Commun.* 52 (2016) 3580–3583.
<https://doi.org/10.1039/C5CC10232D>.
- [16] Z. Qin, K.A. Cychosz, G. Melinte, H. El Siblani, J.-P. Gilson, M. Thommes, C. Fernandez, S. Mintova, O. Ersen, V. Valtchev, Opening the Cages of Faujasite-Type Zeolite, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 17273–17276. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10316>.
- [17] Z. Qin, G. Melinte, J.-P. Gilson, M. Jaber, K. Bozhilov, P. Boullay, S. Mintova, O. Ersen, V. Valtchev, The Mosaic Structure of Zeolite Crystals, *Angew. Chem.* 128 (2016) 15273–15276. <https://doi.org/10.1002/ange.201608417>.
- [18] B. Wang, Y. Guo, J. Zhu, J. Ma, Q. Qin, A review on titanosilicate-1 (TS-1) catalysts: Research progress of regulating titanium species, *Coordination Chemistry Reviews* 476 (2023) 214931. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214931>.
- [19] J. Su, G. Xiong, J. Zhou, W. Liu, D. Zhou, G. Wang, X. Wang, H. Guo, Amorphous Ti species in titanium silicalite-1: Structural features, chemical properties, and inactivation with sulfosalt, *Journal of Catalysis* 288 (2012) 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.12.006>.
- [20] A. Sachse, V. Hulea, K.L. Kostov, E. Belamie, B. Alonso, Improved silica–titania catalysts by chitin biotemplating, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 415–427.
<https://doi.org/10.1039/C4CY00978A>.
- [21] Z. Qin, L. Pinard, M.A. Benghalem, T.J. Daou, G. Melinte, O. Ersen, S. Asahina, J.-P. Gilson, V. Valtchev, Preparation of Single-Crystal “House-of-Cards”-like ZSM-5 and Their

- Performance in Ethanol-to-Hydrocarbon Conversion, *Chem. Mater.* 31 (2019) 4639–4648.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04970>.
- [22] G. Gao, S. Cheng, Y. An, X. Si, X. Fu, Y. Liu, H. Zhang, P. Wu, M.-Y. He, Oxidative Desulfurization of Aromatic Sulfur Compounds over Titanosilicates, *ChemCatChem* 2 (2010) 459–466. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900073>.
- [23] H. Bian, H. Zhang, D. Li, Z. Duan, H. Zhang, S. Zhang, B. Xu, Insight into the oxidative desulfurization mechanism of aromatic sulfur compounds over Ti-MWW zeolite: A computational study, *Microporous and Mesoporous Materials* 294 (2020) 109837. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109837>.
- [24] A. Bazyari, A.A. Khodadadi, A. Haghghat Mamaghani, J. Beheshtian, L.T. Thompson, Y. Mortazavi, Microporous titania–silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 65–77. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.011>.
- [25] K. Leng, Y. Sun, X. Zhang, M. Yu, W. Xu, Ti-modified hierarchical mordenite as highly active catalyst for oxidative desulfurization of dibenzothiophene, *Fuel* 174 (2016) 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.070>.
- [26] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, O.R. Koseoglu, Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels, *Catalysis Reviews* 53 (2011) 199–255. <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426>.
- [27] J. Perez Pariente, *Structure and reactivity of metals in zeolite materials*, Springer Berlin Heidelberg, New York, NY, 2018.
- [28] U. Wilkenhöner, G. Langhendries, F. Van Laar, G.V. Baron, D.W. Gammon, P.A. Jacobs, E. Van Steen, Influence of Pore and Crystal Size of Crystalline Titanosilicates on Phenol Hydroxylation in Different Solvents, *Journal of Catalysis* 203 (2001) 201–212. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3308>.

- [29] I. Martausová, D. Spustová, D. Cvejn, A. Martaus, Z. Lacný, J. Přeč, Catalytic activity of advanced titanosilicate zeolites in hydrogen peroxide S-oxidation of methyl(phenyl)sulfide, *Catalysis Today* 324 (2019) 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.003>.

Chapitre IV :

Impact des traitements de la hiérarchisation sur la

Ti-MWW

Contrairement aux zéolithes tridimensionnelles (3D) conventionnelles, à savoir la MFI, Beta, MOR, ...etc., à structure rigide, la Ti-MWW présente une structure lamellaire bidimensionnelle (2D) comportant des liaisons hydrogène combinant deux couches voisines, lui conférant une flexibilité importante. Cette caractéristique unique permet la transformation de la structure MWW en une diversité structurelle très attrayante. Cette transformation peut être effectuée par l'application des traitements post-synthèse sur le précurseur lamellaire, soit par introduction des molécules de tensioactif (telles que le bromure de hexadecyltriméthylammonium, chlorure de hexadecyltriméthylammonium, ..., etc.) ou par traitement acide dans des conditions opératoires minutieusement choisies.

Cependant, en raison de la fragilité des feuillets de la structure MWW d'une part et la difficulté de contrôler la transformation de Ti-MWW en d'autres matériaux analogues de même structure (à savoir Ti-MCM-56, Ti-ITQ-2, ...etc.), les traitements de post-synthèse usuels (traitement alcalin, acide, sels, ...etc.) ne lui ont pas été appliqués auparavant.

Ce chapitre est consacré à la synthèse et l'étude de l'impact de la hiérarchisation sur la zéolithe Ti-MWW.

I. Introduction

Après le succès que la TS-1 a pu proclamer dans l'oxydation sélective des alcanes et alcènes, la Ti-MWW à son tour a suscité beaucoup d'intérêt de la communauté scientifique en raison de sa structure MWW spécifique. Le précurseur de la Ti-MWW présente une structure lamellaire bidimensionnelle (2D) combinant deux systèmes de canaux différents ; composés des supercages de 12 MR inter-feuillets interconnectés par des canaux sinusoïdaux bidimensionnels de 10 MR et des coupes latérales (des demi-supercages) de 12 MR répartis sur la surface externe des feuillets. L'avantage de cette structure, est que ses nano-feuillets augmentent la diffusion des substrats et exposent de nombreux sites actifs à la surface externe [1]. Parmi les différentes zéolithes titanosilicates synthétisées (TS-1, Ti-Beta, Ti-MOR, etc.), la Ti-MWW émerge dans la catalyse hétérogène. La Ti-MWW est avérée très active dans l'époxydation des alcènes [2], l'oxydation des cétones [3] ainsi que les alcools allyliques [4–7]. À cet effet, la Ti-MWW est devenue l'un des catalyseurs le plus prometteur dans le marché industriel [1]. À titre d'exemple, le taux de conversion de cyclohexanone en utilisant la Ti-MWW comme catalyseur atteint 99 % [8], par contre l'utilisation de TS-1 limite la conversion à 60 % [9].

Néanmoins, la présence des pores de 10 MR à l'entrée des supercages rend l'accès des molécules volumineuses aux sites actifs internes (dans les supercages) très limité, ce qui réduit fortement l'activité catalytique de la Ti-MWW. En outre, afin d'améliorer ses performances catalytiques, l'application des traitements de post-synthèse est devenue une étape indispensable.

Dans le cas de la Ti-MWW, les traitements post-synthèse les plus répandus sont les traitements de transformation du précurseur lamellaire en matériaux analogues (tels que Ti-MCM-36 [10], Ti-MCM-56 [11], ...etc.) présentant des pores plus ouverts et des sites actifs

facilement accessibles. Contrairement à la Ti-MWW, ces matériaux présentent d'excellentes performances catalytiques dans l'oxydation des molécules encombrantes. Néanmoins, les méthodes de synthèse de ces matériaux sont compliquées et non reproductibles ; les conditions opératoires sont trop sensibles, la teneur en Ti dans le réseau cristallin du matériau élaboré est faible, les coûts élevés des réactifs utilisés,...etc., cela rend l'utilisation de ces matériaux très limitée [12].

Pour cela, dans ce chapitre nous allons étudier l'impact de différents traitements post-synthèse utilisés auparavant pour les zéolithes usuelles (telles que la MFI, Beta, MOR, Al-MWW,...etc.) sur la Ti-MWW en fonction des conditions de synthèse appliquées. Ensuite, les matériaux obtenus sont testés dans l'oxydation de méthylphényl sulfide et dibenzothiophène.

II. Caractérisation des matériaux Parent et Parent Calciné

La diffraction des rayons X des matériaux Parent et Parent Calciné avant et après hiérarchisation a révélé des diffractogrammes identiques correspondant à la structure MWW (figures.IV.1.A et 2.A). Il est à noter que quel que soit le traitement appliqué, la structure cristalline de la zéolithe MWW est toujours maintenue. Néanmoins, l'application des traitements post-synthèse sur le précurseur calciné (Parent Calciné) a montré un grand impact sur la cristallinité du matériau, conduisant à l'effondrement d'une partie majeure de la charpente lors des traitements avec NaOH et NH₄F (Figure.IV.2.A). Ce phénomène se produit généralement lors de l'élimination des quantités considérables de silice et du titane du réseau.

Il est connu que le traitement au NaOH entraîne l'extraction sélective et incontrôlable du Si de charpente d'une part [13,14], et que le traitement au NH₄F conduit à la lixiviation des atomes de Si et Ti (ou Al) et l'attaque se fait initialement sur les zones amorphes (défauts de structure) présentes dans la zéolithe [15]. De plus, la zéolithe de structure MWW présente des feuillets très fins de largeur d'environ 10 à 30 nm extrêmement fragiles [16–18]. Cela peut, par conséquent justifier la diminution intense de l'intensité des diffractogrammes du Parent Calciné-NaOH et Parent Calciné-NH₄F.

Contrairement à ce qui a été marqué pour le précurseur calciné (Parent Calciné), le précurseur lamellaire (Parent) contenant des molécules de l'agent structurant (PI ; pipéridine) à l'intérieur de ses pores présente plus de résistance aux différents traitements appliqués. Cela est remarqué par l'intensité des pics dans les diffractogrammes des rayons X qui reste élevée indépendamment du traitement effectué. À ce propos, Pérez-Ramirez et al. [19] ont rapporté que les molécules de l'agent structurant contenues dans la matrice zéolithique protègent davantage la structure de la zéolithe contre l'attaque des ions hydroxyles si les conditions opératoires ne sont pas trop sévères. De plus, l'attaque se fait principalement sur les zones

amorphes ou à faibles cristallinité ce qui peut servir comme processus de purification de la zéolithe (Figure.IV.3). Ce phénomène est également observé pour le traitement par NH_4F , cela donc paraît très bénéfique pour la zéolithe traitée. Ce qui explique par conséquent, la conservation de l'intensité des pics dans les diffractogrammes des rayons X des matériaux du Parent.

En ce qui concerne le traitement à l'acide fluorhydrique (HF) dans les deux matériaux Parent et Parent Calciné, le traitement a donné des diffractogrammes d'une intensité élevée, cela est peut-être dû à l'élimination des espèces de Ti amorphes présentes en extra-réseau.

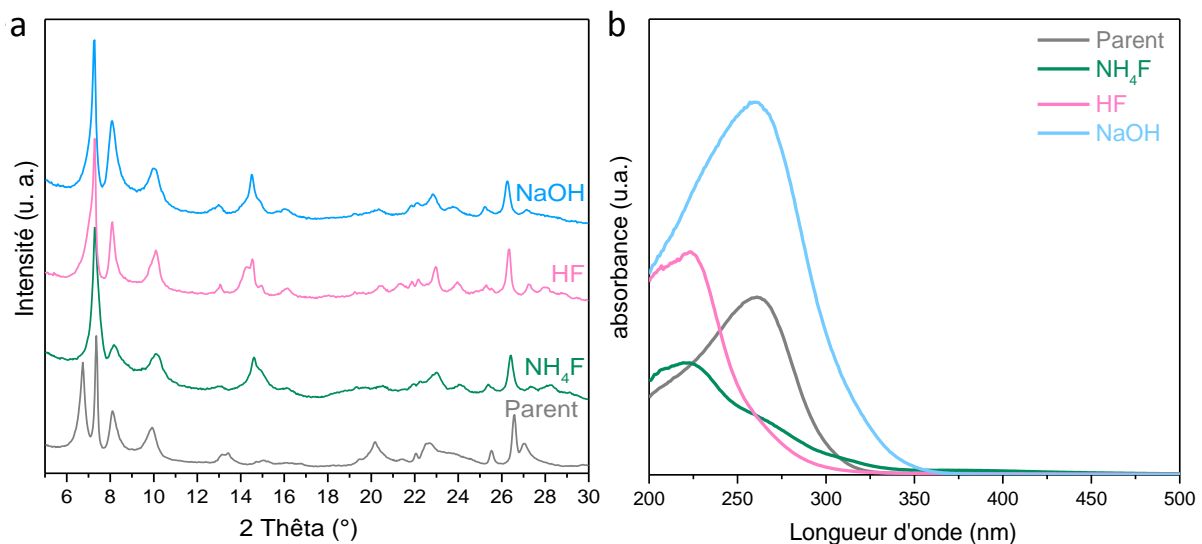


Figure.IV.1. Diffractogrammes des rayons X (a) et spectres UV-Vis (b) des échantillons du parent avant et après hiérarchisation.

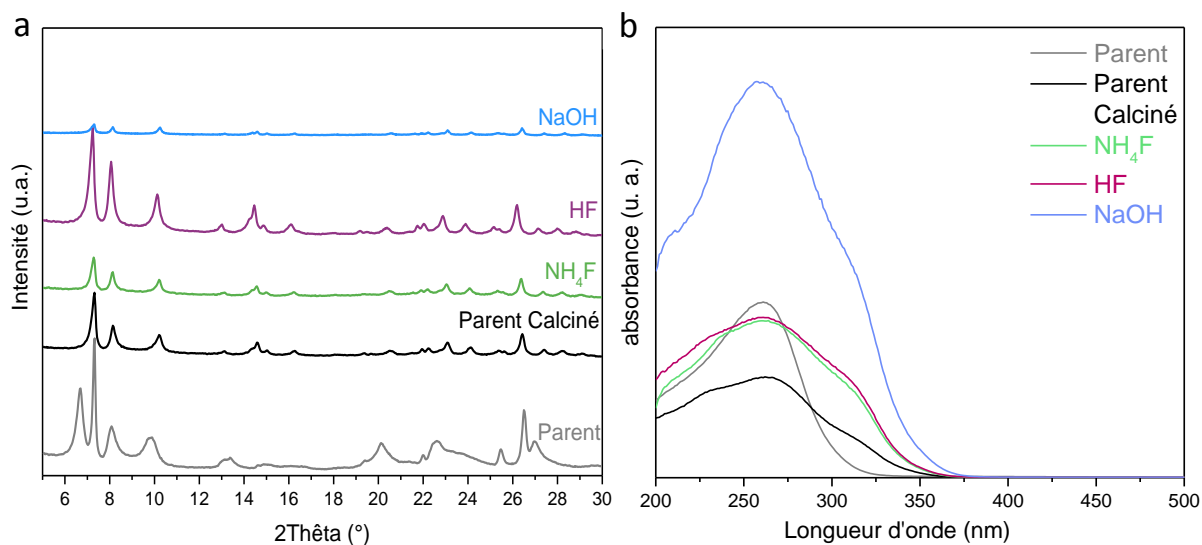


Figure.IV.2. Diffractogrammes des rayons X (A) et spectres UV-Vis (B) du parent calciné avant et après hiérarchisation.

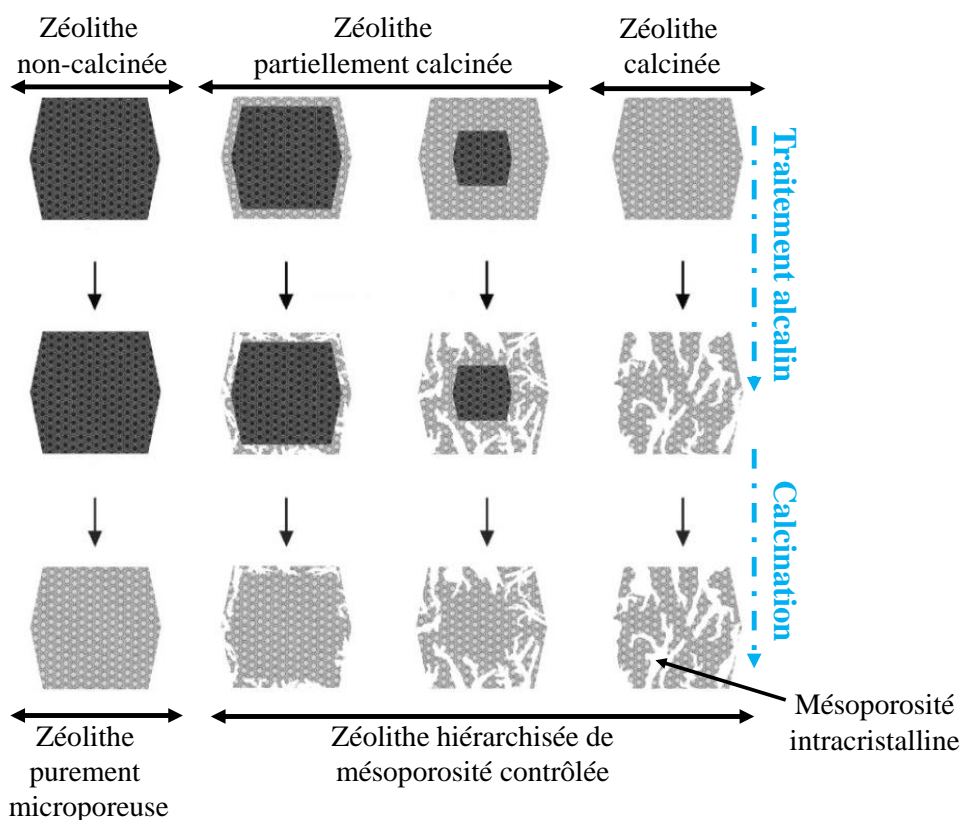


Figure.IV.3. Représentation schématique du traitement alcalin appliqué sur une zéolithe complètement ou partiellement calcinée [19].

Dans l'intention de confirmer les résultats obtenus de diffraction des rayons X, la caractérisation des matériaux élaborés avec la spectroscopie UV-Vis est une étape indispensable pour les zéolithes titanosilicates afin de voir l'état de coordination des atomes de Ti dans la zéolithe.

À cet effet, les spectres représentés dans les figures.IV.1.B et 2.B, confirment les observations retenues de la diffraction des rayons X et on peut clairement voir l'impact des différents traitements appliqués sur la distribution des atomes de Ti dans les matériaux Parent et Parent Calciné.

Les échantillons issus du traitement du matériau Parent présentent tous une bande vers 210 nm correspondant au Ti en position tétraédrique (Ti (IV), du réseau) (Figure.IV.1.B) [20]. Comparant les spectres des matériaux Parent, Parent-NH₄F et Parent-HF on remarque que la bande vers 260 nm identifiant le Ti (VI) de l'extra-réseau a fortement diminué après le traitement au NH₄F et HF, ce qui est expliqué par la lixiviation de ces entités de la matrice zéolithique. Cependant, l'échantillon Parent-NH₄F présente une faible bande vers 330 nm indiquant la formation de la phase anatase, cette espèce peut être formée soit par l'élimination partielle des Ti (VI) déjà existants dans le précurseur lamellaire (Parent) ou par la lixiviation des parties à faible cristallinité de la zéolithe (la lixiviation de Ti(IV) du réseau), qui se transforment en anatase après calcination.

Le matériau Parent-NaOH à son tour présente des bandes importantes vers 260 nm et 330 nm. Selon Liu et al. [17], le traitement alcalin de Al-MCM-22 lamellaire (non-calcinée) dans des solutions de NaOH de faibles concentrations permet de dissoudre certaines espèces d'aluminium amorphes et les feuillets à faible cristallinité. Cela peut expliquer aussi la formation des quantités importantes des espèces Ti(IV) et anatase après le traitement au NaOH.

Par ailleurs, les échantillons Parent Calciné, Parent Calciné-NH₄F, Parent Calciné-HF et Parent Calciné-NaOH présentent trois bandes d'absorption vers 210, 260 et 330 nm correspondant au Ti(IV), Ti(VI) et anatase respectivement [20].

Avant tout, il faut préciser que la calcination directe du précurseur lamellaire entraîne la condensation des espèces Ti (VI) qui se transforment en une phase anatase stable difficile à éliminer même avec des traitements acides répétés [21]. Cela est en accord avec les spectres UV-Vis (Figure.IV.2.B) obtenus des différents traitements effectués. Cependant, l'intensité du spectre de l'échantillon Parent Calciné-NaOH est plus prononcée par rapport aux autres échantillons, ce résultat confirme la destruction d'une partie importante de la zéolithe.

Les résultats obtenus de la diffraction des rayons X et spectroscopie UV-Vis sont également soutenus par la caractérisation de la composition chimique par ICP. Les valeurs des rapports molaires Si/Ti des différents échantillons issus de la hiérarchisation du Parent et Parent Calciné sont données dans le tableau.IV.1. En effet, dans le cas des échantillons correspondants au précurseur (parent), les rapports avant et après modification restent quasiment inchangés. Ajoutant à ça, l'augmentation de l'intensité des pics de DRX de différents échantillons après la hiérarchisation, cela confirme par conséquent, l'élimination des débris (espèces amorphe et Ti (VI)) de zéolithe. Néanmoins, la diminution de ce rapport pour l'échantillon Parent-NH₄F est aussi remarquable. Dans ce contexte, il a été déjà mentionné dans des travaux antérieurs que la solution NH₄F attaque en premier les débris de zéolithe puis les zones fragiles, et que ce traitement élimine le Si et Ti aléatoirement [22]. D'autre part, le spectre UV-Vis du Parent-NH₄F présente toujours de faibles bandes vers 260 et 330 nm correspondantes au Ti(VI) et anatase respectivement donc la solution de NH₄F dans ce cas a éliminé une quantité de Ti (VI) déjà présente dans le précurseur et a attaqué la surface externe des feuillets ce qui entraîne la

lixiviation de Si. La légère augmentation du rapport Si/Ti de Parent-NaOH est expliquée par l'élimination d'une faible quantité de Ti extra-réseau.

En outre, les rapports molaires Si/ Ti des échantillons Parent Calciné-NH₄F et Parent Calciné-NaOH ont chuté de moitié par rapport au matériau parent atteignant par cela des valeurs de 45 et 32 respectivement. Cela explique ainsi la perte en cristallinité observée sur les diffractogrammes des rayons X, confirmant par conséquent la destruction partielle de ces deux matériaux.

Tableau.IV.1. Propriétés texturales et chimiques des matériaux Lavé au HNO₃ et Lavé au HNO₃ Calciné avant et après hiérarchisation

Échantillon	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{ext} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{micro} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{méso} ^d (cm ³ g ⁻¹)	Si/Ti ^e
Parent	-	-	-	-	81
Parent-NH ₄ F	399	150	0,11	0,36	66
Parent-HF	463	116	0,14	0,18	72
Parent-NaOH	418	156	0,13	0,24	99
Parent Calciné	444	100	0,14	0,18	81
Parent Calciné-NH ₄ F	359	203	0,10	0,34	45
Parent Calciné-HF	435	142	0,14	0,17	69
Parent-NaOH	205	103	0,04	0,25	32

a, b surfaces spécifique et externe respectivement,

c et d volumes microporeux et mésoporeux,

e rapport molaire Si/Ti calculé avec ICP.

Les propriétés texturales obtenues de la physisorption de N₂ à 77 K des échantillons Parent et Parent Calciné avant et après hiérarchisation sont répertoriées dans le tableau.IV.1, Figure.IV.4 et Figure.IV.5.

Les isothermes correspondantes aux Parent Calciné, Parent-HF et Parent Calciné-HF sont bien superposables présentant la même allure d'une isotherme de type I typique des zéolithes microporeuses avec formation d'une boucle d'hystérèse aux pressions relatives élevées $P/P_0 \geq 0,9$ attribuable à la condensation intercrystalline entre les feuillets.

D'autre part, les traitements au NaOH et NH₄F ont révélé d'importantes modifications des propriétés texturales. Contrairement à la chute vive marquée du volume microporeux du matériau Parent Calciné-NaOH qui atteint 0,04 cm³ g⁻¹, le traitement au NH₄F a fait passer le volume mésoporeux de 0,18 cm³ g⁻¹ pour le Parent Calciné au 0,36 et 0,34 cm³ g⁻¹ pour le Parent-NH₄F et le Parent Calciné-NH₄F respectivement sans trop altérer le volume microporeux.

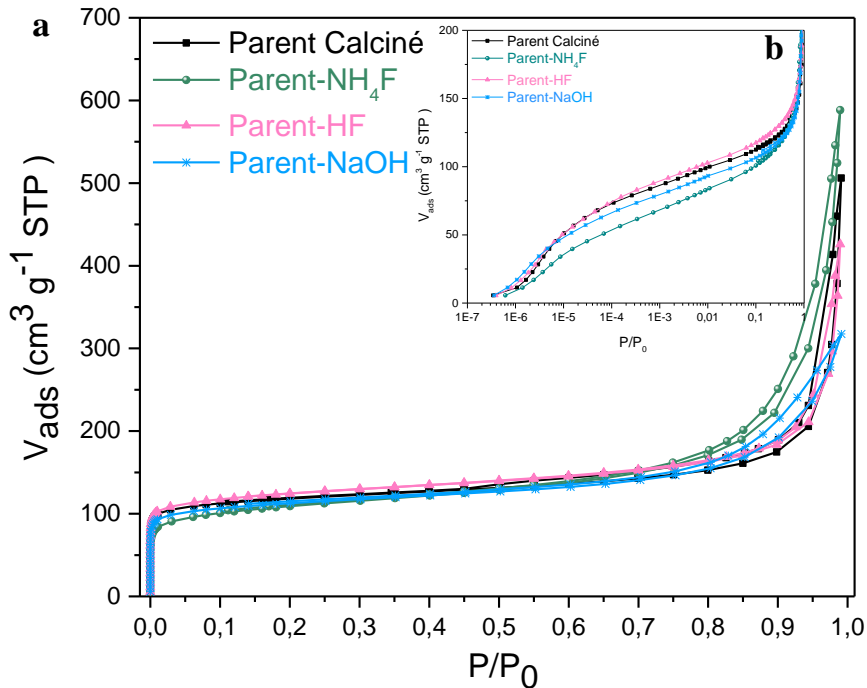


Figure.IV.4. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K du matériau parent avant et après hiérarchisation (a) et ses isothermes en échelle logarithmique (b).

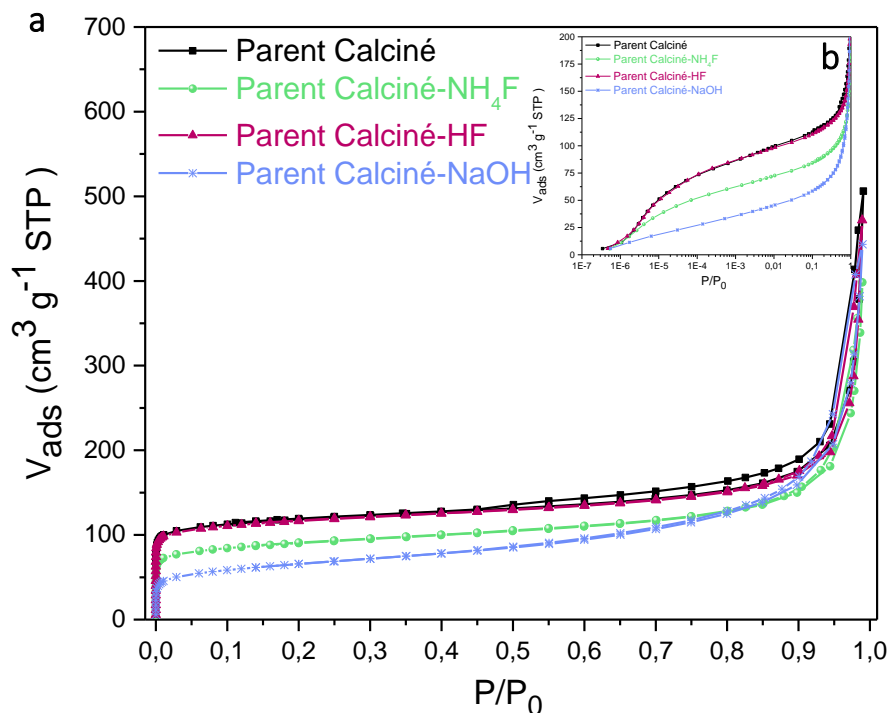


Figure.IV.5. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K du matériau parent calciné avant et après hiérarchisation (a) et ses isothermes en échelle logarithmique (b).

III. Caractérisation des matériaux Lavé au HNO_3 et Lavé au HNO_3 Calciné

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X des échantillons Lavé au HNO_3 (Figure.IV.6.A) et Lavé au HNO_3 Calciné (Figure.IV.7.A) révèle des résultats presque similaires à ceux trouvés pour le Parent et le Parent Calciné. Ce qui est remarquable dans ces traitements cette fois-ci, le caractère destructif des traitements HF et NaOH sur les deux matériaux du départ (Lavé au HNO_3 Calciné) et non calcinés (Lavé au HNO_3) avec des degrés de destruction différents. Malgré la chute importante en cristallinité pour l'échantillon Lavé au HNO_3 -NaOH, la structure MWW est toujours maintenue.

En contrepartie, le traitement au NaOH de la zéolithe Lavée au HNO_3 Calcinée l'a complètement détruit et aucune phase cristalline n'est détectée dans le diffractogramme des rayons X. Cela est dû à la lixiviation intensive de silice du réseau cristallin de la zéolithe. De

plus, l'intensité des pics dans les diffractogrammes des rayons X des échantillons Lavé au HNO₃ Calciné-NH₄F et Lavé au HNO₃ Calciné-HF a diminué de moitié par rapport à l'échantillon Lavé au HNO₃ Calciné. Cette diminution est probablement due à l'élimination simultanée du Si et Ti dans le cas de Lavé au HNO₃ Calciné-NH₄F et du Ti seul lors du traitement au HF (Lavé au HNO₃ Calciné-HF).

Pour mieux expliquer le comportement des matériaux Lavé au HNO₃ et Lavé au HNO₃ Calciné vis-à-vis les traitements appliqués, il convient de noter que le lavage acide du précurseur lamellaire (Parent) qui sert à éliminer les espèces de Ti (VI) extra-réseau rend la structure MWW légèrement fragile, ajoutant ainsi le rôle de protecteur de structure que jouent les molécules de l'agent structurant contenues dans la matrice zéolithique lors des traitements post-synthèse (ce qui a été déjà détaillé dans la partie II d'au-dessus). Donc le lavage acide suivi par calcination rend la zéolithe de plus en plus fragile aux traitements post-synthèse. Ce qui explique les résultats obtenus pour les matériaux Lavé au HNO₃ et Lavé au HNO₃ Calciné.

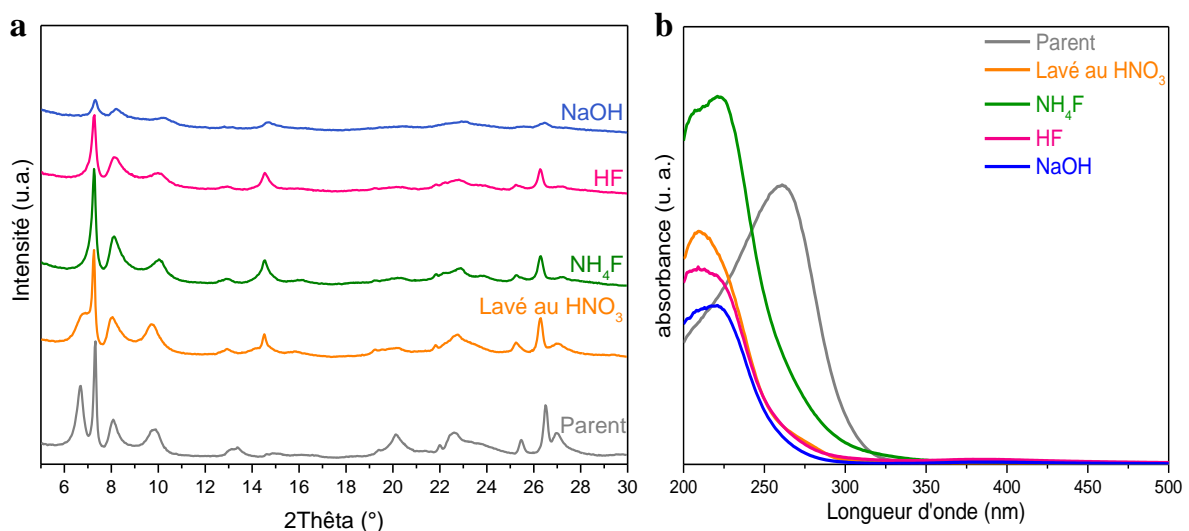


Figure.IV.6. Diffractogrammes des rayons X (a) et spectres UV-Vis (b) des échantillons du matériau Lavé au HNO₃ avant et après hiérarchisation.

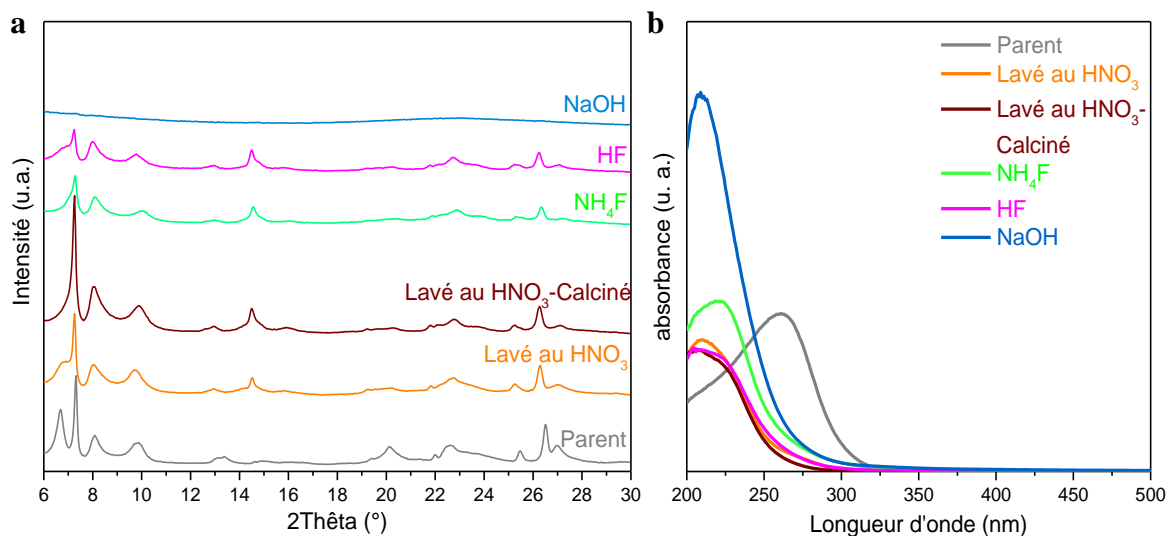


Figure.IV.7. Diffractogrammes des rayons X (a) et spectres UV-Vis (b) des échantillons du matériau Lavé au HNO₃ avant et après hiérarchisation.

Les spectres UV-Vis de tous les échantillons obtenus présentent une bande prépondérante vers 210 nm de Ti (IV) et une bande faible vers 260 nm attribuée aux espèces Ti (VI) reliées à la surface externe des feuillets. Le matériau Lavé au HNO₃ présente un très faible épaulement vers 270-280 nm et qui presque disparaît après calcination (Lavé au HNO₃ Calciné). Cet épaulement correspond au Ti lié aux molécules de l'agent structurant (PI) [23].

Comparant l'intensité des bandes 220 et 260 nm des échantillons Parent et Lavé au HNO₃, on peut clairement voir la diminution de la bande 260 nm du Parent et l'augmentation simultanée de la bande 220 nm du matériau Lavé au HNO₃ (Figure.IV.6.B). Ce résultat a été déjà traité par Zhang et al. [24] justifiant ceci par la réinsertion d'une partie de Ti(VI) dans le réseau cristallin en position tétraédrique (Ti(IV)). En raison de la présence des molécules de l'agent structurant (PI) et la structure lamellaire 2D flexible du matériau Parent, il est facile pour les espèces de Ti (VI) d'interagir avec la PI. De plus, les nids hydroxyles (Si-OH) adjacents au PI et les sites de défauts de la structure existants peuvent être réparés par l'insertion de Ti par la condensation d'hydroxyle catalysée par l'acide. À cet effet, environ la

moitié d'espèces Ti (VI) sont transformées en Ti (IV), et l'autre partie étant éliminée par le traitement acide, ce qui explique ainsi l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction X des matériaux Lavé au HNO₃ Calciné et Parent-HF.

En outre, les échantillons Lavé au HNO₃-NH₄F, Lavé au HNO₃-HF, Lavé au HNO₃ Calciné-NH₄F ainsi que Lavé au HNO₃ Calciné-HF présentent une très faible bande vers 330 nm indiquant la formation d'une phase anatase. Celle-ci est probablement formée par l'accumulation de Ti (IV) éliminé lors de traitement NH₄F et HF.

Malgré la destruction totale du matériau Lavé au HNO₃ Calciné-NaOH et qui ne présentait aucune phase cristalline sur son diffractogramme, son spectre UV-Vis présente une bande intense vers 210 nm ainsi qu'une faible bande vers 260 nm, celles-ci correspondent bien aux entités TiO₄ et TiO₆ respectivement formées de la dissolution de la zéolithe.

Par ailleurs, les résultats obtenus de l'analyse de la composition chimique par ICP des échantillons Lavé au HNO₃ et Lavé au HNO₃ Calciné avant et après modification sont mentionnés dans le tableau.IV.2. Les rapports molaires Si/Ti de tous les matériaux préparés restent presque inchangés indépendamment du traitement appliqué, confirmant l'élimination simultanée de Si et Ti. Tandis que Lavé au HNO₃ Calciné-HF présente une valeur de 106, impliquant la lixiviation sélective de Ti. Reliant ce résultat avec ceux obtenus de la diffraction des rayons X et UV-Vis, on peut dire que le processus de la hiérarchisation est mieux contrôlé en présence des particules de l'agent structurant à l'intérieur de la zéolithe parente.

Tableau.IV.2 : Propriétés texturales et chimiques des matériaux Lavé au HNO₃ et Lavé au HNO₃ Calciné avant et après hiérarchisation

Échantillon	SBET ^a (m ² g ⁻¹)	Sext ^b (m ² g ⁻¹)	V _{micro} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{méso} ^d (cm ³ g ⁻¹)	Si/Ti ^e
Lavé au HNO ₃	-	-	-	-	95
Lavé au HNO ₃ - NH ₄ F	518	168	0,14	0,36	83
Lavé au HNO ₃ -HF	418	214	0,12	0,32	92
Lavé au HNO ₃ - NaOH	384	261	0,05	0,46	81
Lavé au HNO ₃ - Calciné	500	90	0,17	0,17	95
Lavé au HNO ₃ Calciné-NH ₄ F	395	156	0,10	0,36	90
Lavé au HNO ₃ Calciné-HF	414	106	0,13	0,20	106

a, b surfaces spécifique et externe respectivement,

c et d volumes microporeux et mésoporeux,

e rapport molaire Si/Ti calculé avec ICP.

Les données de la physisorption de N₂ à 77K des échantillons Lavé au HNO₃ et Lavé au HNO₃ Calciné avant et après hiérarchisation sont répertoriés dans le tableau.IV.2, Figure.IV.8 et Figure.IV.9

En effet, les matériaux élaborés avec ou sans hiérarchisation présentent principalement des isothermes de type I caractéristiques des zéolithes microporeuses. Par ailleurs, une forte adsorption d'azote sur l'intervalle de pressions relatives de $0,4 \leq P/P_0 \leq 1$ est marquée pour les échantillons Lavé au HNO₃-NH₄F et Lavé au HNO₃ Calciné-NH₄F avec une boucle

d'hystérèse, indiquant la formation à la fois de mésoporosité intra et intercrystalline. Ces matériaux présentent des volumes mésoporeux élevés avec une très faible diminution du volume microporeux. En plus de l'allure des deux isothermes (augmentation rapide du volume adsorbé sur l'intervalle cité ci-dessus), leurs volumes d'azote adsorbé à $P/P_0 \geq 0,9$ est très élevé confirme la formation d'une porosité intercrystalline très importante.

Toutefois, le matériau Lavé au $\text{HNO}_3\text{-NaOH}$ présente une combinaison d'isothermes de type I et IV avec une boucle d'hystérèse aux pressions relatives élevées suivie d'une augmentation significative du volume mésoporeux ($V_{\text{més}}=0,46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) au détriment du volume microporeux ($V_{\text{micro}}= 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Par ailleurs, le traitement à l'acide HF n'a pas apporté un changement remarquable sur les propriétés texturales des matériaux Lavé au HNO_3 et Lavé au HNO_3 Calciné, pour les deux matériaux Lavé au $\text{HNO}_3\text{-HF}$ et Lavé au HNO_3 Calciné-HF la diminution est minime en volume microporeux, avec une augmentation du volume mésoporeux qui pourrait être due à l'élimination des espèces de Ti (VI) qui restaient aux embouchures des micropores.

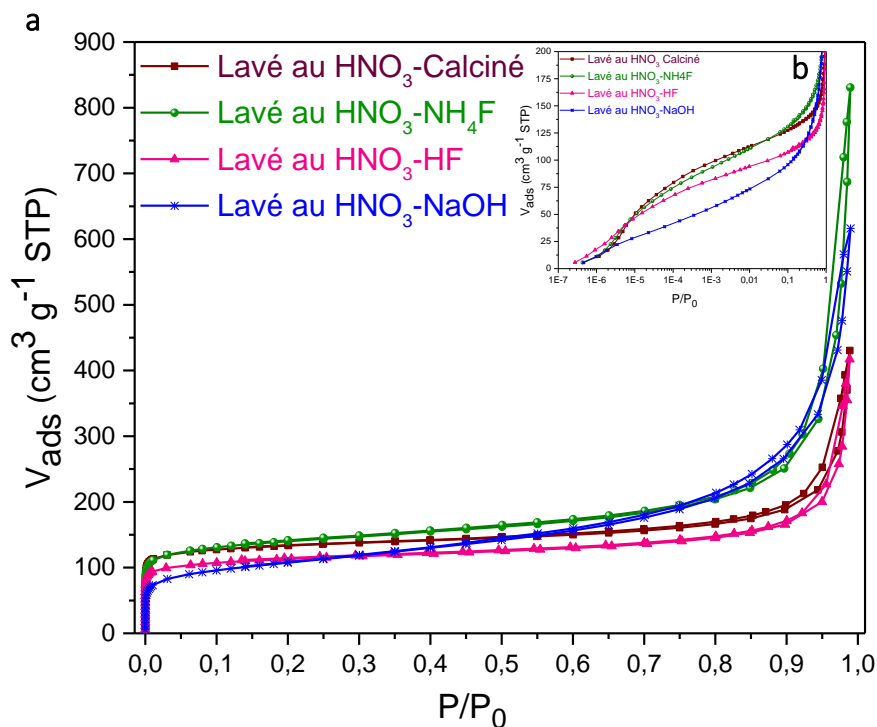


Figure.IV.8. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K (a) des matériaux Lavé au HNO₃ avant et après hiérarchisation et leurs isothermes en échelle logarithmique (b).

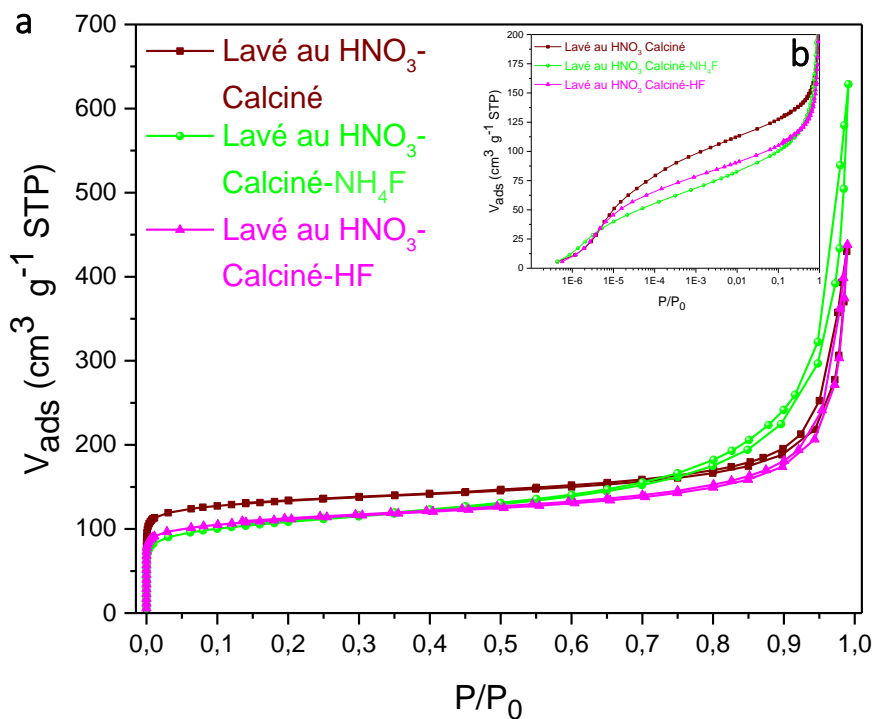


Figure.IV.9. Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K (a) des matériaux Lavé au HNO₃ Calciné avant et après hiérarchisation et leurs isothermes en échelle logarithmique (b).

Pour mieux comprendre les résultats analysés ci-dessus et de voir l'impact des traitements appliqués sur la structure de la zéolithe Ti-MWW, la caractérisation par spectroscopie électronique à transmission (MET) a été également utilisée. Les images MET obtenues de cette analyse sont présentées dans la Figure.IV.10 et Figure.IV.11.

La figure.IV.10 illustre des images MET des précurseurs lamellaires avant (a, b) et après le lavage acide (c, d), les deux matériaux présentent des feuillets en forme hexagonale très fins de surface lisse. Quoique ces deux précurseurs possèdent une structure cristalline bien définie, la présence de certains débris zéolithiques, de mésopores intracristallins ainsi que la surface rugueuse de certains cristaux en phase de croissance sont aussi observés sur les images (e et f), ce qui explique la formation de la boucle d'hystérèse sur les isothermes du Parent Calciné et Lavé au HNO₃ Calciné dans les Figures.IV.5 et 9.

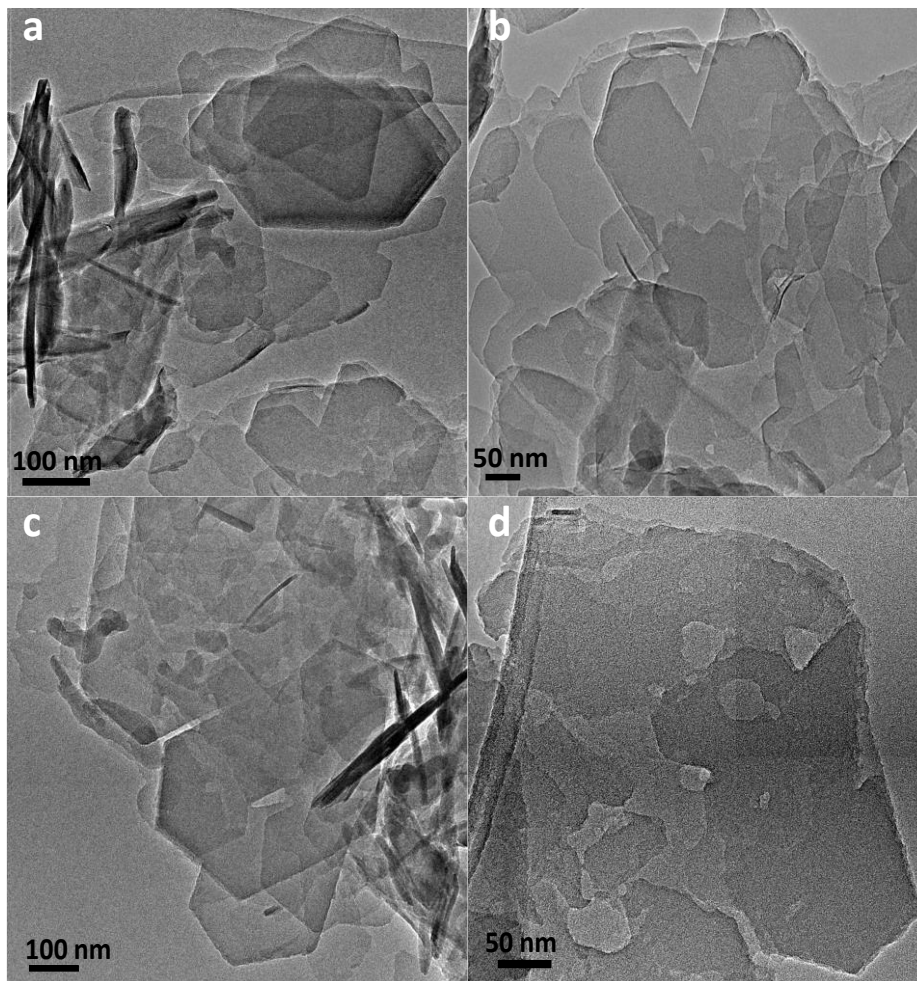


Figure.IV.10. Images MET des matériaux parent(a, b) et Lavé au HNO₃ (c, d).

Par ailleurs, l'effet du traitement au NH₄F sur la structure MWW en présence (a, b) ou non (c, d) de l'agent structurant lors de la hiérarchisation peut être clairement observé sur la Figure.IV.11.

En présence de l'agent structurant (PI) (a, b) on remarque la démangeaison de la surface externe des cristaux et la formation des mésopores distribués d'une manière homogène sur la totalité de la surface des cristaux. Par contre, en l'absence des molécules de la pipéridine, ce traitement est avéré plus agressif qu'en premier. Sur les images c et d on remarque la formation de mésopores intracrystallins d'une part, et apparition des cristaux de très faible taille formés par la dissolution de certains cristaux de la zéolithe en ces conditions opératoires. D'autre part, on

peut également observer la formation d'une sorte de mousse sur les extrémités des feuillets qui se forme par la lixiviation de Si et Ti présents sur la surface externe de ces feuillets. D'autres images plus descriptives de l'impact de ce traitement sur la MWW sont mises dans l'annexe II, Figure.1.

Comme cela a été déjà signalé par Liu et al.[25], le traitement de Al-MCM-22 (de structure MWW) au NaOH dans certaines conditions opératoires, les cristaux de cette zéolithe sont scindés en petits cristaux. Mais en passant à des conditions plus sévères cette zéolithe est totalement détruite. En effet, l'application de ce traitement sur la zéolithe Lavée au HNO₃ a engendré un volume mésoporeux important suivi d'une perte importante de son taux de cristallinité. Ces deux résultats sont ainsi confirmés par les images (e et f), où la formation simultanée de mésopores intracristallins et de petits cristaux sont clairement observés. (Voir également annexe II, Figure.2)

Sauf que, l'application de ce traitement sur le matériau Lavé au HNO₃ Calciné a induit à la destruction totale de la zéolithe. Ces résultats sont bien en corrélation avec ceux trouvés par Liu et ses coéquipiers[25].

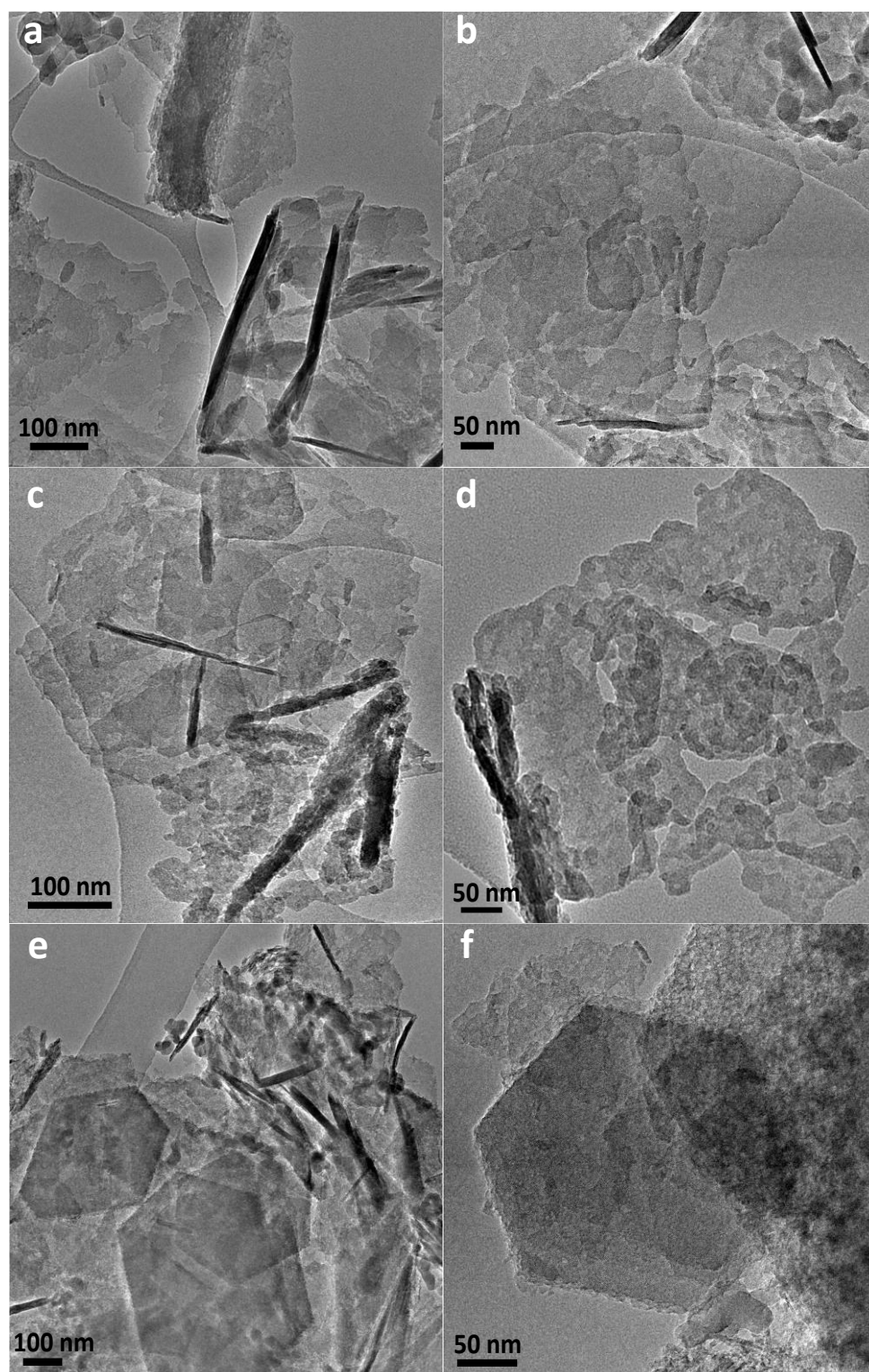


Figure.IV.11. Images MET des matériaux hiérarchisés Lavé au HNO₃-NH₄F (a, b) Lavé au HNO₃ Calciné- NH₄F (c, d) et Lavé au HNO₃ -NaOH (e, f).

IV. Test catalytique : oxydation de thioanisole et dibenzothiophène

Parmi les catalyseurs de type zéolithes titanosilicates les plus fréquentés dans les processus industriels, destinés pour l'oxydation catalytique des molécules sulfurées, la TS-1, Ti-MWW et Ti-Beta. Ces catalyseurs ont montré d'excellentes performances catalytiques pour l'oxydation de thiophène, benzothiophène et dibenzothiophène. Néanmoins, la TS-1 et la Ti-Beta présentent une activité très faible vis-à-vis les molécules volumineuses et les plus réfractées. En contrepartie, la Ti-MWW a révélé un taux de conversion de 4,6-DMDBT (une molécule très volumineuse) de 78 % contre 35 et 1 % pour la Ti-Beta et TS-1 respectivement [26]. Pour les quatre molécules citées l'activité catalytique de Ti-MWW est toujours meilleure indépendamment de la taille de la molécule. C'est pourquoi la Ti-MWW a été élu comme catalyseur le plus performant pour la réaction de sulfoxydation. Les performances catalytiques remarquables de la Ti-MWW pour l'oxydation des molécules organiques encombrées sont liées à la présence des coupes latérales de 12-MR exposés à sa surface externe.

À cet effet, dans le but d'étudier les performances catalytiques des différents matériaux élaborés, ces derniers ont été introduits en tant que catalyseurs pour l'oxydation du méthylphényl sulfide (MPS) et le dibenzothiophène (DBT). Les deux réactions catalytiques sont réalisées dans des conditions douces selon les schémas ci-dessous (schéma.IV.1 et schéma.IV.2).

IV.1. La sulfoxydation de méthylphényl sulfide, MPS

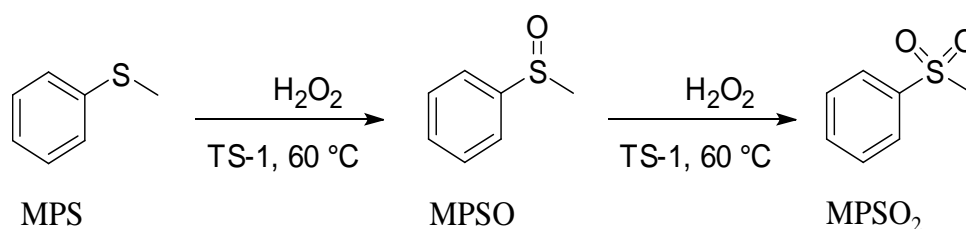


Schéma.IV.1. Sulfoxydation de Méthylphényl sulfide (MPS) en présence de Ti-MWW comme catalyseur.

Selon le tableau.IV.3 on remarque que les catalyseurs les plus performants sont ceux traités à l'acide HF et NH₄F, donnant des valeurs de vitesse initiale très élevées avec une conversion de MPS totale au bout de 30 minutes de réaction. Cela est expliqué par la lixiviation de Ti(VI) de l'extra-réseau, éliminant par cela les réactions parasites de dismutation de l'oxydant H₂O₂ en H₂O qui se produisent principalement sur les Ti de l'extra-réseau. Néanmoins, l'activité catalytique du Parent Calciné présente une vitesse initiale très impressionnante ($V_{\text{init}} = 5,06$ mmol/g min et une conversion presque totale au bout de 30 minutes). Pour expliquer cette activité, plusieurs chercheurs ont constaté que la présence des espèces de TiO₆ dans la TS-1 a augmenté significativement son activité catalytique [27–32]. De plus, les TiO₆ qui persistent avec la calcination, et qui ne sont pas transformées en anatase, sont considérées des espèces stables. Selon Wells et al.[27], les groupements TiO₆ situés à proximité des lacunes de silicium (Si(OH)₃OH) présentent une activité catalytique supérieure à celle des espèces TiO₄ (qui ont été considérées pour longtemps les sites actifs principales des zéolithes) dans l'époxydation des alcènes. À cet effet, dans notre cas, l'isotherme de la zéolithe Parente Calcinée présente une boucle d'hystérèse sur l'intervalle de pressions relatives $0,45 \leq P/P_0 \leq 1$ indiquant la formation d'une mésoporosité intra et intercrystalline, ce résultat a été aussi confirmé par les images MET qui présentaient des pores intracrystallins ainsi que certains

cristaux de surface externe rugueuse. Il est connu généralement que ces défauts de structure présentent des terminaisons de Si-OH (ce qu'on a appelé précédemment sites défectueux ou sites ouverts). Donc ceux-là, explique largement l'activité catalytique marquée pour le Parent Calciné.

Par ailleurs, les échantillons Parent-NH₄F, Parent-NaOH, Parent Calciné-NH₄F, Parent Calciné-NaOH ont révélé une activité catalytique faible par rapport aux catalyseurs précédents, cela est dû soit à la destruction partielle du catalyseur, le cas du Parent Calciné-NH₄F et Parent Calciné-NaOH, ou à la lixiviation d'une partie majeure des sites défectueux présents à la surface des cristaux pour le Parent-NH₄F et Parent-NaOH.

Les profils de la sulfoxydation de MPS avec les différents catalyseurs préparés, sont illustrés dans les figures.IV.12 et 13.

Tableau.IV. 3. Propriétés catalytiques des catalyseurs dans la sulfoxydation de MPS.

Catalyseur	V_{init}^a (mmol/g.min)	P_{10}^b (mmol/g.min)	Conv MPS% (à 30 minutes) ^c	$V_{mésop}^d$ ($cm^3.g^{-1}$)	Si/Ti ^e
Parent-NH ₄ F	1,77	1,41	75,1	0,36	66
Parent-HF	5,74	2,98	100	0,18	72
Parent-NaOH	1,43	0,81	29,02	0,24	99
Parent Calciné	5,06	2,79	99,1	0,18	81
Parent Calciné- NH ₄ F	1,39	0,90	52,7	0,34	45
Parent Calciné- HF	5,36	2,84	99,4	0,17	69
Parent Calciné- NaOH	0,42	0,39	26,9	0,25	32
Lavé au HNO ₃ - NH ₄ F	5,03	2,96	100	0,36	83
Lavé au HNO ₃ - HF	3,72	2,44	100	0,32	92
Lavé au HNO ₃ - NaOH	4,92	2,59	92,2	0,46	81
Lavé au HNO ₃ - Calciné	1,97	1,97	99,7	0,17	95
Lavé au HNO ₃ - Calciné -NH ₄ F	5,21	2,65	98,7	0,36	90
Lavé au HNO ₃ - Calciné HF	4,93	2,65	96,7	0,20	106

a : vitesse initiale,

b : productivité à 10 minutes de réaction,

c: taux de conversion de MPS à 30 minutes de réaction,

d : Volume mésoporeux calculé par ($V_{total} - V_{microporeux}$, Volume total pris à $P/P_0 = 0,95$),

e : rapport molaire Si/Ti déterminé par ICP.

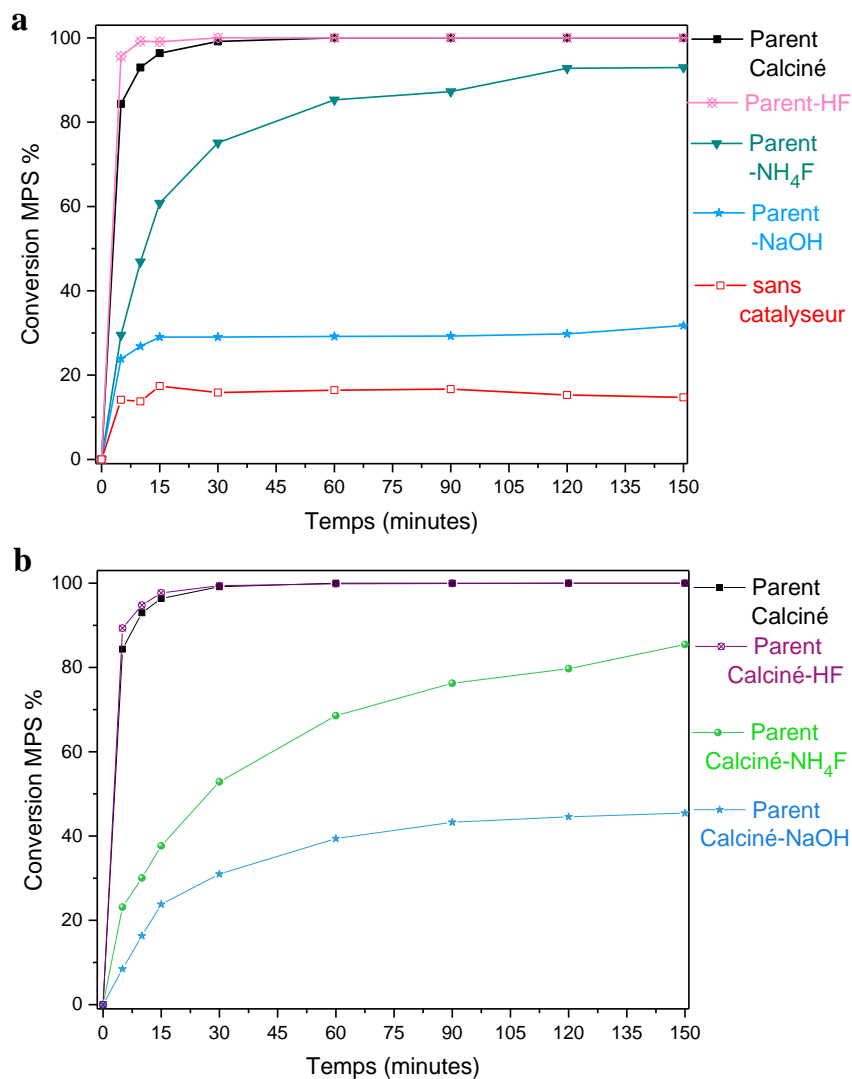


Figure.IV.12. Sulfoxydation de MPS en fonction du temps avec les matériaux Parent (a) et Parent Calciné (b) avant et après hiérarchisation.

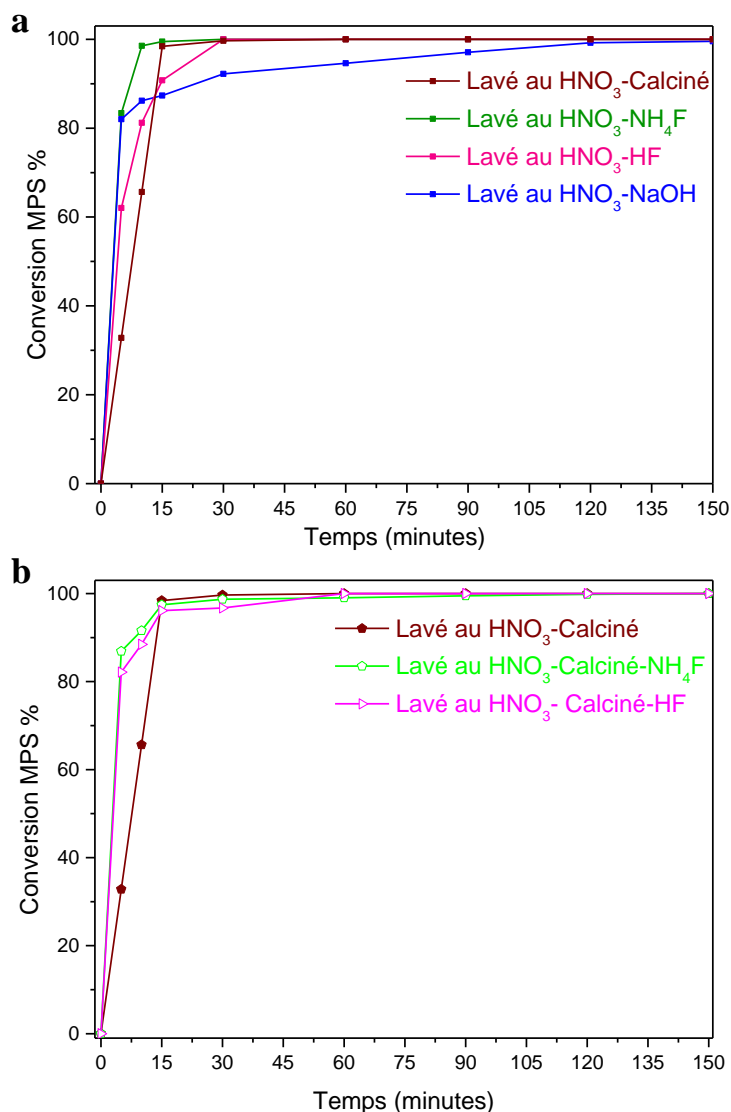


Figure.IV.13. Oxydation de MPS en fonction du temps avec les matériaux Lavé au HNO₃ (a) et Lavé au HNO₃ Calciné (b) avant et après hiérarchisation.

IV.2. La sulfoxydation de dibenzothiophène, DBT

Afin d'avoir une meilleure visibilité sur les performances catalytiques des catalyseurs élaborés, certains catalyseurs ont été aussi testés dans l'oxydation d'une molécule sulfurée plus volumineuse que la première, à savoir, le benzothiophène (DBT) (Schéma.IV.2).

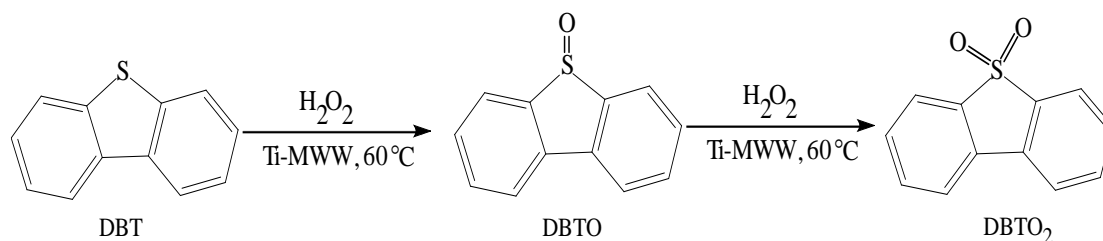


Schéma.IV.2. Sulfoxydation de Dibenzothiophène (DBT) en présence de Ti-MWW comme catalyseur.

Les résultats obtenus de la réaction d'oxydation de DBT sont répertoriés dans le tableau.IV.4.

Selon les résultats, deux catalyseurs présentent un taux de conversion très élevé de 93,4 et 82,3 % sont obtenus en utilisant les matériaux Lavé au HNO_3-NH_4F et Lavé au HNO_3 Calciné- NH_4F respectivement. Ces deux matériaux présentent une porosité importante distribuée d'une manière homogène sur la totalité de la surface des cristaux formant une surface rugueuse, ce qui permet d'exposer plus de sites actifs à la surface et par conséquent plus d'accessibilité et des chemins de diffusion très courts.

L'activité catalytique du Parent Calciné dans cette réaction est aussi remarquable cela confirme la discussion mise dans la première réaction du rôle important des espèces TiO_6 présentes dans la zéolithe.

En ce qui concerne l'activité des catalyseurs Parent-NaOH, Parent Calciné- NH_4F , Lavé au HNO_3-NaOH , est considérée faible. Cela est dû soit à la destruction partielle du matériau après la hiérarchisation, le cas du Parent Calciné- NH_4F , ou à la lixiviation des sites actifs exposés à la surface des cristaux pour le Parent-NaOH et Lavé au HNO_3-NaOH .

Les courbes des taux de conversion de DBT en fonction du temps sont représentées dans la Figure.IV.14.

Tableau.IV. 4. Propriétés catalytiques des catalyseurs dans la sulfoxydation de MPS et DBT.

Catalyseur	Conv DBT% à 30 minutes ^a	Conv DBT % Max ^b	Conv MPS% à 30 minutes ^c	V _{méso} (cm ³ .g ⁻¹) ^d	Si/Ti ^e
Parent-NaOH	4,5	4,7	29,02	0,24	99
Parent Calciné	17,4	42,8	99,13	0,18	81
Parent Calciné- NH ₄ F	18,1	27,1	52,90	0,34	45
Lavé au HNO ₃ - NH ₄ F	46,9	93,4	100	0,36	83
Lavé au HNO ₃ - NaOH	16,8	18,4	92,20	0,46	81
Lavé au HNO ₃ Calciné	25,7	60,6	99,70	0,17	95
Lavé au HNO ₃ Calciné-NH ₄ F	35,8	82,3	98,70	0,36	90

a : taux de conversion de DBT à 30 minutes,

b : taux de conversion de DBT à 30 minutes maximale atteint à 240 minutes,

c : taux de conversion de MPS à 30 minutes,

d : Volume mésoporeux calculé par ($V_{\text{total}} - V_{\text{microporeux}}$, Volume total pris à $P/P_0 = 0,95$),

e : rapport molaire Si/Ti déterminé par ICP.

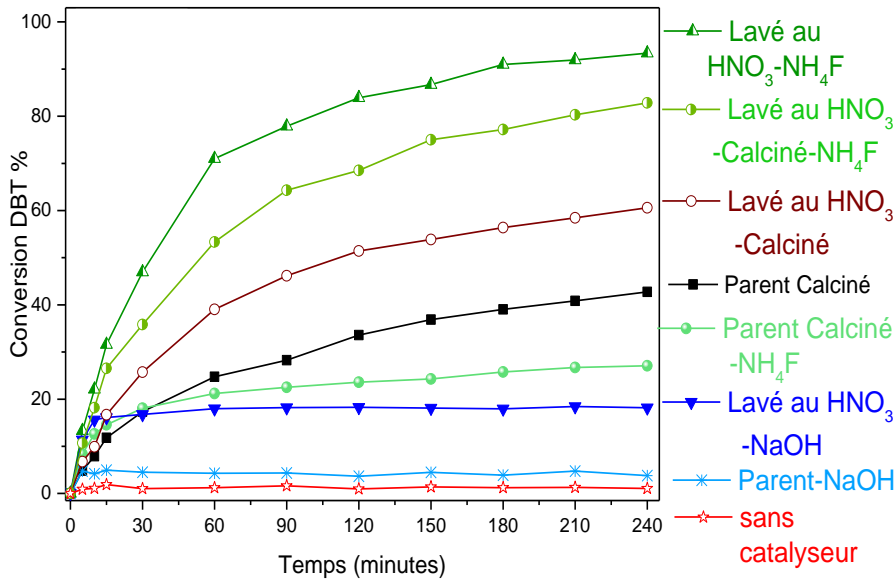


Figure.IV.14. Oxydation de DBT en fonction du temps avec les différents matériaux préparés.

V. Conclusion

La hiérarchisation de la zéolithe Ti-MWW de structure MWW a été depuis des années un véritable obstacle pour la communauté scientifique, en raison de la fragilité de ses feuillets fins et la difficulté du contrôle de la dissolution de la zéolithe. À cet effet, nous avons procédé dans ces travaux à l'étude de l'impact de la hiérarchisation sur la structure MWW. Les résultats obtenus montrent que la présence des molécules de l'agent structurant dans la zéolithe est très bénéfique et lui y ont servis de protecteur contre l'attaque des différents traitements de la hiérarchisation appliqués. Pour cela, les traitements appliqués sur le précurseur lamellaire (Parent) ont permis beaucoup plus de nettoyer la zéolithe des débris issus de la synthèse et d'éliminer une certaine partie de Ti(VI).

Cependant, l'application de ces traitements sur le précurseur calciné (Parent Calciné) n'était pas bénéfique pour la Ti-MWW, bien que, la structure cristalline du Parent Calciné soit

toujours préservée, la cristallinité et l'activité catalytique des matériaux élaborés ont chuté en raison de la lixiviation anarchique et excessive des atomes de Ti et Si.

Par ailleurs, le lavage acide du précurseur lamellaire suivi de la hiérarchisation a permis d'améliorer significativement les propriétés texturales et catalytiques de la zéolithe. Il est à noter que, l'élimination de la totalité de Ti(VI) avant la modification a induit à une hiérarchisation douce et bien contrôlée en utilisant HF et NH₄F.

Autrement, la hiérarchisation était plus agressive en appliquant ce processus suivant l'ordre ; lavage acide-calcination-hiérarchisation cela a provoqué la destruction totale du matériau Lavé au HNO₃ Calciné en utilisant NaOH et la fragmentation de certains feuillets en petites entités dans le cas de HF et NH₄F. Mais rien n'empêche que les matériaux obtenus de ces traitements ont marqué de bonnes performances catalytiques.

Il est également important de signaler que le précurseur calciné (Parent Calciné) a révélé d'importants résultats dans l'oxydation de MPS et DBT, donnant des taux de conversion de 100% et 42,8% respectivement. Cette activité impressionnante provient principalement de la présence des espèces de TiO₆ stables dans sa structure.

VI. Références

- [1] S. Xu, M. Zhang, S. Guo, M. Li, Q. Huang, X. Chen, Synthesis of Hierarchically Porous Zeolite Ti-MWW with Different Hard Templates and Their Application in Allyl Alcohol Conversion, *Catal Lett* 150 (2020) 209–221. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02893-6>.
- [2] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, A Novel Titanosilicate with MWW Structure: II. Catalytic Properties in the Selective Oxidation of Alkenes, *Journal of Catalysis* 202 (2001) 245–255. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3278>.
- [3] S. Zhao, W. Xie, J. Yang, Y. Liu, Y. Zhang, B. Xu, J. Jiang, M. He, P. Wu, An investigation into cyclohexanone ammoximation over Ti-MWW in a continuous slurry reactor, *Applied Catalysis A: General* 394 (2011) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.037>.
- [4] P. Wu, A novel titanosilicate with MWW structure III. Highly efficient and selective production of glycidol through epoxidation of allyl alcohol with H₂O₂, *Journal of Catalysis* 214 (2003) 317–326. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00170-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00170-7).
- [5] A. Wróblewska, A. Fajdek, E. Milchert, B. Grzmił, The Ti-MWW catalyst - its characteristic and catalytic properties in the epoxidation of allyl alcohol by hydrogen peroxide, *Polish Journal of Chemical Technology* 12 (2010) 29–34. <https://doi.org/10.2478/v10026-010-0006-1>.
- [6] A. Wróblewska, M. Walasek, B. Michalkiewicz, Synthesis of allyl-glycidyl ether by the epoxidation of diallyl ether with t-butyl hydroperoxide over the Ti-MWW catalyst, *10.5267/j.Ccl* (2017) 7–14. <https://doi.org/10.5267/j.ccl.2016.11.002>.
- [7] P. Wu, Y. Liu, M. He, T. Tatsumi, A novel titanosilicate with MWW structure Catalytic properties in selective epoxidation of diallyl ether with hydrogen peroxide, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.001>.

- [8] F. Song, Y. Liu, L. Wang, H. Zhang, M. He, P. Wu, Highly selective synthesis of methyl ethyl ketone oxime through ammoximation over Ti-MWW, *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.04.025>.
- [9] C. Xia, L. Ju, Y. Zhao, H. Xu, B. Zhu, F. Gao, M. Lin, Z. Dai, X. Zou, X. Shu, Heterogeneous oxidation of cyclohexanone catalyzed by TS-1: Combined experimental and DFT studies, *Chinese Journal of Catalysis* 36 (2015) 845–854. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60859-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60859-2).
- [10] S.-Y. Kim, H.-J. Ban, W.-S. Ahn, Ti-MCM-36: a new mesoporous epoxidation catalyst, *Catal Lett* 113 (2007) 160–164. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9022-z>.
- [11] L. Wang, Y. Liu, W. Xie, H. Wu, Y. Jiang, M. He, P. Wu, Postsynthesis and catalytic properties of metallosilicates structurally analogous to MCM-56, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007: pp. 635–640. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80902-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80902-5).
- [12] L. Wang, Y. Wang, Y. Liu, H. Wu, X. Li, M. He, P. Wu, Alkoxysilylation of Ti-MWW lamellar precursors into interlayer pore-expanded titanosilicates, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8594. <https://doi.org/10.1039/b910886f>.
- [13] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (2004) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.012>.
- [14] A. Feliczak-Guzik, Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 259 (2018) 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030>.
- [15] Z. Qin, L. Lakiss, J.-P. Gilson, K. Thomas, J.-M. Goupil, C. Fernandez, V. Valtchev, Chemical Equilibrium Controlled Etching of MFI-Type Zeolite and Its Influence on

- Zeolite Structure, Acidity, and Catalytic Activity, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2759–2766.
<https://doi.org/10.1021/cm400719z>.
- [16] P. Mériaudeau, A. Tuel, T.T.H. Vu, Characterization and Catalytic Properties of Hydrothermally Dealuminated MCM-22, *Catalysis Letters* 61 (1999) 89–92.
<https://doi.org/10.1023/A:1019091915381>.
- [17] K. Liu, S. Xie, H. Wei, X. Li, S. Liu, L. Xu, Alkali-treatment of template-containing MCM-22 zeolite and its application in alkylation and transalkylation reactions, *Applied Catalysis A: General* 468 (2013) 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.009>.
- [18] N. Gao, S. Xie, S. Liu, W. Xin, Y. Gao, X. Li, H. Wei, H. Liu, L. Xu, Development of hierarchical MCM-49 zeolite with intracrystalline mesopores and improved catalytic performance in liquid alkylation of benzene with ethylene, *Microporous and Mesoporous Materials* 212 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.009>.
- [19] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, A. Bonilla, J.C. Groen, Tailored Mesoporosity Development in Zeolite Crystals by Partial Detemplation and Desilication, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 164–172. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800871>.
- [20] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, A Novel Titanosilicate with MWW Structure. I. Hydrothermal Synthesis, Elimination of Extraframework Titanium, and Characterizations, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2897–2905.
<https://doi.org/10.1021/jp002816s>.
- [21] P. Wu, M. He, Y. Liu, H. Xu, L. Xu, *MWW-Type Titanosilicate: Synthesis, Structural Modification and Catalytic Applications to Green Oxidations*, 1st ed. 2013, Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-39115-6>.
- [22] S. Du, X. Chen, Q. Sun, N. Wang, M. Jia, V. Valtchev, J. Yu, A non-chemically selective top-down approach towards the preparation of hierarchical TS-1 zeolites with improved

- oxidative desulfurization catalytic performance, *Chem. Commun.* 52 (2016) 3580–3583. <https://doi.org/10.1039/C5CC10232D>.
- [23] W. Tong, J. Yin, L. Ding, H. Xu, P. Wu, Modified Ti-MWW Zeolite as a Highly Efficient Catalyst for the Cyclopentene Epoxidation Reaction, *Front. Chem.* 8 (2020) 585347. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.585347>.
- [24] S. Zhang, S. Jin, G. Tao, Z. Wang, W. Liu, Y. Chen, J. Luo, B. Zhang, H. Sun, Y. Wang, W. Yang, The evolution of titanium species in boron-containing Ti-MWW zeolite during post-treatment revealed by UV resonance Raman spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials* 253 (2017) 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.006>.
- [25] K. Liu, S. Xie, G. Xu, Y. Li, S. Liu, L. Xu, Effects of NaOH solution treatment on the catalytic performances of MCM-49 in liquid alkylation of benzene with ethylene, *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.029>.
- [26] V. Hulea, E. Dumitriu, F. Fajula, Mild Oxidation of Organosulfur Compounds with H₂O₂ over Metal-Containing Microporous and Mesoporous Catalysts, *Catalysts* 11 (2021) 867. <https://doi.org/10.3390/catal11070867>.
- [27] D.H. Wells, W.N. Delgass, K.T. Thomson, Evidence of Defect-Promoted Reactivity for Epoxidation of Propylene in Titanosilicate (TS-1) Catalysts: A DFT Study, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2956–2962. <https://doi.org/10.1021/ja037741v>.
- [28] L. Wu, X. Deng, S. Zhao, H. Yin, Z. Zhuo, X. Fang, Y. Liu, M. He, Synthesis of a highly active oxidation catalyst with improved distribution of titanium coordination states, *Chem. Commun.* 52 (2016) 8679–8682. <https://doi.org/10.1039/C6CC03318K>.
- [29] N.A. Grosso-Giordano, A.S. Hoffman, A. Boubnov, D.W. Small, S.R. Bare, S.I. Zones, A. Katz, Dynamic Reorganization and Confinement of Ti^{IV} Active Sites Controls Olefin

- Epoxidation Catalysis on Two-Dimensional Zeotypes, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 7090–7106. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02160>.
- [30] R. Bai, M.T. Navarro, Y. Song, T. Zhang, Y. Zou, Z. Feng, P. Zhang, A. Corma, J. Yu, Titanosilicate zeolite precursors for highly efficient oxidation reactions, *Chem. Sci.* 11 (2020) 12341–12349. <https://doi.org/10.1039/D0SC04603E>.
- [31] W. Xu, T. Zhang, R. Bai, P. Zhang, J. Yu, A one-step rapid synthesis of TS-1 zeolites with highly catalytically active mononuclear TiO₆ species, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 9677–9683. <https://doi.org/10.1039/C9TA13851J>.
- [32] H. Bian, F. Wang, S. Wu, H. Zhang, B. Xu, A DFT Study on the Mechanism of Catalytic Oxidation Desulfurization Over Ti-MWW Zeolite, *J. Clust. Sci.* 33 (2022) 2103–2112. <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02134-0>.

Chapitre V : Méso-structuration de MCM-22 par traitement alcalin assisté par tensioactif

*La hiérarchisation des zéolithes par désilication à l'hydroxyde de sodium a été pour longtemps considérée la méthode la plus simple pour l'introduction des méso et/ou macropores dans les zéolithes. Cependant, il est souvent difficile de déterminer les conditions opératoires optimales pour une hiérarchisation contrôlée. Dans le cas le plus extrême la destruction totale de la zéolithe est observée. Par ailleurs, il s'est avéré que l'application du traitement alcalin sur certaines structures zéolithiques, à savoir la **MWW**, est beaucoup plus compliquée en raison de la fragilité de leurs feuillets fins, provoquant ainsi la destruction de la zéolithe même dans des conditions opératoires douces.*

*Dans ce chapitre nous présenterons une nouvelle technique de la hiérarchisation permettant à la fois de développer une porosité supplémentaire dans la zéolithe MCM-22 (**MWW**) et de préserver sa structure.*

I. Introduction

Tenant compte de son système poreux particulier très attrayant la zéolithe Al-MCM-22 de structure MWW a trouvé sa place dans diverses applications catalytiques industrielles, y compris la conversion du méthanol [1], alkylation du benzène[2] et du toluène [3],...etc.

Malgré cela, il est à noter que son système poreux peut notamment entraîner sa désactivation dans certaines réactions complexes. Cela en raison de l'accumulation progressive des dépôts de coke sur les sites acides des poches latérales et les supercages, réduisant ainsi le transport moléculaire vers les canaux sinusoïdaux et par conséquent la désactivation ultérieure du catalyseur [4–6].

En effet, afin de surmonter les contraintes de diffusion, deux principales approches de la hiérarchisation ont été mises en œuvre. La première consiste à modifier la morphologie du précurseur lamellaire. Cette approche ouvre des perspectives très intéressantes, grâce à leur flexibilité, ces feuillets 2D peuvent être adoptés comme des blocs de construction pour élaborer de nouveaux matériaux avec une meilleure accessibilité à la surface interne de la zéolithe. Roth et al.[7] ont recensé 15 matériaux de différentes morphologies dérivant du gonflement et pilonnage (formant la MCM-36) [8], délamination (donnant la ITQ-2) [9], traitement acide doux (donnant la MCM-56) [10] du précurseur lamellaire de MWW.

La seconde consiste à transformer la MCM-22 en un matériau hiérarchisé contenant des mésopores intracristallins par des traitements post-synthèse. Ces traitements sont généralement effectués par désilication dans des solutions alcalines telle que NaOH [11–14], par désalumination en exposant le matériau à la vapeur d'eau (traitement hydrothermique) [15,16] ou la lixiviation à l'acide (comme l'acide oxalique, hexafluorosilicates d'ammonium) [17,18], ou encore le traitement hydrothermique suivi par le lavage acide[19,20]. Néanmoins, des études antérieures ont montré que le traitement à la vapeur d'eau génère des espèces aluminiques extra-

réseau (EFAI) qui ne peuvent pas être éliminées même par des lavages acides consécutifs. Ces entités parasites bloquent les micropores, et ce qui affecte considérablement les performances catalytiques de la zéolithe [21–23]. Cependant, le traitement alcalin des zéolithes lamellaires (MWW) n'a pas aussi suscité un grand intérêt, en raison de la fragilité de leurs feuillets par rapport à la force de la solution alcaline utilisée. Il a été constaté que lors du traitement de la MCM-22 avec des concentrations relativement faibles, certaines espèces d'aluminium amorphes et les feuillets à faible cristallinité ont été dissous et à des concentrations élevées, ces dernières ont été complètement effondrées en petites particules [24–26]. À cet effet, afin de protéger la structure zéolithique de l'attaque agressive des ions hydroxydes (HO^-), le traitement alcalin assisté par un surfactant est avéré une nouvelle alternative. Il a été appliqué sur certaines structures zéolithiques, telles que la USY [27], ZSM-5 [28,29], MOR [30], Beta [31], MCM-49 [26],....etc. La plupart de ces études ont abouti au même résultat, à savoir la formation de mésopores intracristallins uniformes dont la taille correspond à celle des micelles avec la protection simultanée de la charpente zéolithique de la désilication rapide et incontrôlée.

Dans ce chapitre, nous appliquerons le traitement alcalin assisté par tensioactif comme le Bromure de Cetyltriméthylammonium (CTAB) sur la MCM-22 et suivre son impact sur la structure de la zéolithe en fonction de la durée d'exposition.

II. Étude des propriétés structurales et texturales

L'analyse des échantillons recueillis avant et après traitement par diffraction des rayons X (Figure.V.1) montre qu'à des temps de traitement faibles, aucun changement n'a été observé et les diffractogrammes obtenus correspondent bien à la structure MWW. Par ailleurs, l'intensité des pics correspondant au MCM-22-OH/CTA-48 a fortement diminué, ce qui pourrait être

expliqué par la destruction partielle de la zéolithe en raison de son exposition plus longtemps aux ions hydroxyles (HO^-).

On constate aussi une légère diminution de l'intensité des pics sur le diffractogramme correspondant au MCM-22-OH (Figure.V.1.b). Cette perte en intensité est attribuée à la lixiviation de la silice du réseau. Il est bien connu que, généralement le traitement alcalin des zéolithes dans certaines conditions élimine sélectivement les atomes de Si de réseau, voire même, l'Al si les conditions opératoires sont plus sévères [11,13,32]. En effet, Liu et al. [33] ont constaté que la surface externe des feuillets de MCM-22 commence à se dissoudre à des concentrations supérieures à 0,2 M NaOH. Plus les concentrations sont élevées, plus les cristaux se scindent en petites particules, ce qui est confirmé par une diminution légère de l'intensité des pics observés sur le diffractogramme de la MCM-22-OH. Par ailleurs, aucun pic de diffraction correspondant à la phase mésoporeuse ordonnée n'a été détecté aux bas angles [$2\theta = 1 - 5^\circ$] pour tous les échantillons préparés.

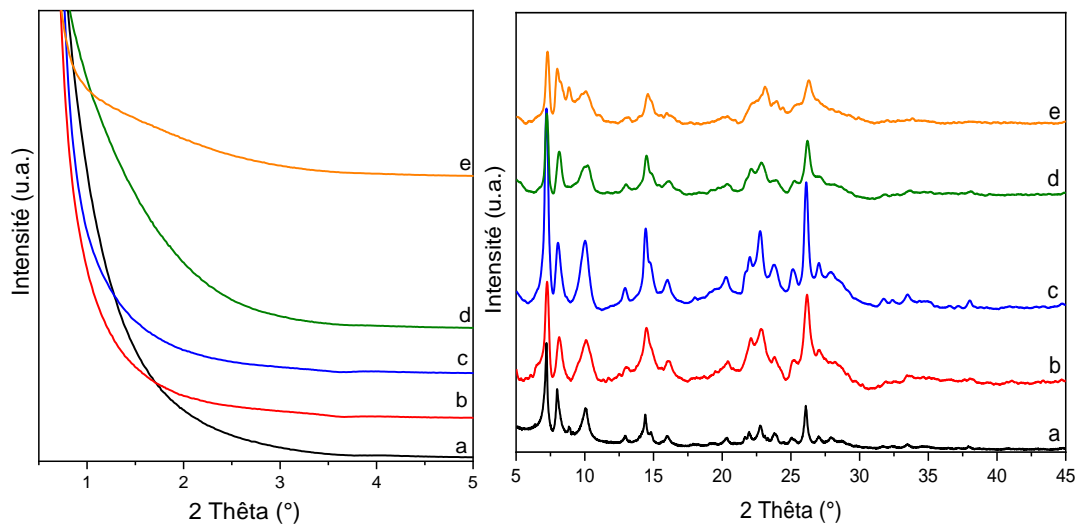


Figure.V.1. Diffractogrammes des rayons X des échantillons étudiés à bas angles (à gauche) et angles élevés (à droite), MCM-22C (a), MCM-22-OH (b), MCM-22-OH/CTA-0,5 (c), MCM-22-OH/CTA-6 (d) et MCM-22-OH/CTA-48 (e).

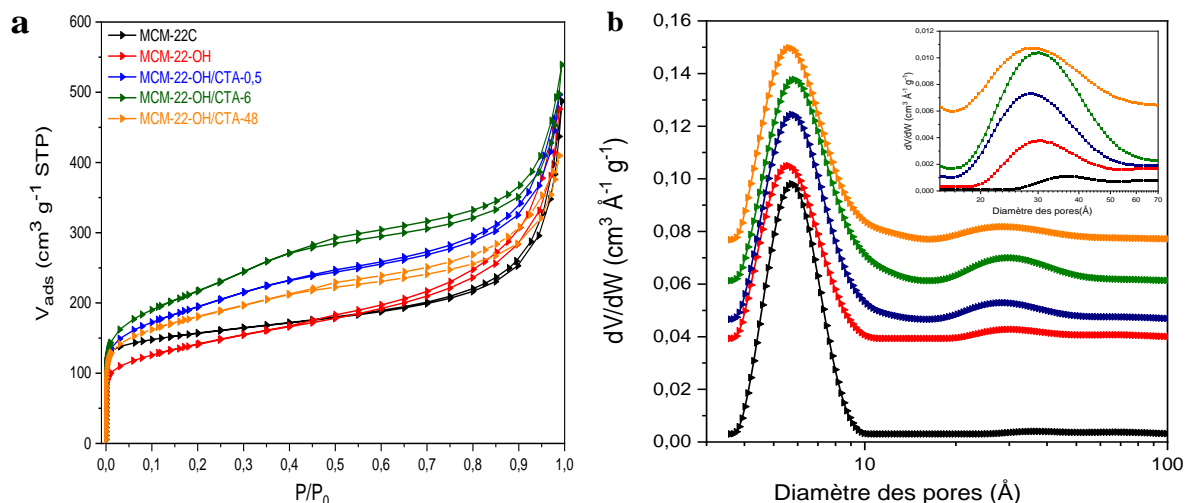


Figure.V.2. Isothermes de physiorption de N₂ à 77 K (a) et la distribution de la taille des pores (b) de MCM-22C avant et après la hiérarchisation.

Tableau.V.1 Propriétés texturales des matériaux avant et après la hiérarchisation.

Echantillons	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{ext} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{mic} ^d (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^e (cm ³ g ⁻¹)
MCM-22C	580	266	0,17	0,13
MCM-22-OH	449	448	0,08	0,20
MCM-22-OH/CTA-0,5	689	542	0,15	0,25
MCM-22-OH/CTA-6	761	690	0,15	0,31
MCM-22-OH/CTA-48	649	559	0,11	0,24

^{a, b} surface totale BET et surface externe respectivement.

^{c, d} volume microporeux et mésoporeux respectivement.

L'adsorption et la désorption d'azote à 77 K du matériau MCM-22C parent révèle une isotherme de type I, typique des matériaux purement microporeux présentant un volume microporeux de 0,17 cm³ g⁻¹. Cette isotherme présente en outre, une adsorption d'azote très importante à des pressions relatives plus élevées ($P/P_0 > 0,85$), correspondant à une condensation intercrystalline (Figure.V.2A). Tandis que, les échantillons traités avec le mélange tensioactif-hydroxyde de sodium présentent une combinaison d'isothermes de type I et IV avec

Chapitre V : Méso-structuration de MCM-22 par traitement alcalin assisté par tensioactif

une forte adsorption d'azote sur l'intervalle $0,2 \leq P/P_0 \leq 0,4$; indiquant la formation d'une mésoporosité intracristalline, ce qui explique aussi l'augmentation importante du volume mésoporeux au détriment du volume microporeux pour ces matériaux. De plus, une valeur importante de la surface totale ($S_{\text{BET}} = 764 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) est atteinte dans les quatre premières heures (Annexe III, Figure.1) du traitement sans détruire la structure de la zéolithe, caractérisé par le volume microporeux qui est presque identique à celui de la zéolithe parente (Tableau.V.1).

Cet écart observé dans les propriétés texturales, pourrait être expliqué par l'assemblage des espèces lixiviées (Si(IV) du réseau) par le surfactant. Garcias Martinez et al. [27] ont supposé un mécanisme de formation de mésopores avec un traitement assisté par des agents tensioactifs. Dans un milieu alcalin, certaines liaisons Si-O-Si, formant le réseau cristallin de la zéolithe, se rompent et génèrent ainsi des sites chargés négativement (Si-O⁻). Ces ruptures de liaisons offrent ainsi une certaine flexibilité et souplesse à la zéolithe. En effet, les sites générés interagissent avec les cations des molécules de tensioactifs pour former des micelles. Ces interactions électrostatiques entraînent un réarrangement de la structure cristalline autour des micelles pour former des mésopores de taille bien définie et homogène correspondant à la taille de la chaîne carbonée de tensioactif.

Ce phénomène a ensuite été développé dans de nombreuses études où il a été constaté que le traitement alcalin utilisant l'hydroxyde de sodium seul, crée des cavités intra-cristallines en dissolvant le Si de charpente zéolithique, alors que l'incorporation des molécules de surfactants induit la formation des mésopores [34–36]. Dans ce cas, les chaînes de CTAB agissent comme des agents de direction des mésopores et protègent les zéolithes de l'attaque intensif des ions HO⁻, par la formation de micelles, et le diamètre des mésopores formés correspond à la taille des micelles de CTAB (3 - 4 nm).

À titre comparatif, le traitement combiné NaOH/CTAB génère une surface totale supérieure à celle obtenue avec NaOH seul, et ce, même dans des conditions opératoires identiques ($S_{\text{BET}} = 689$ et $449 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ avec un volume microporeux de $0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $0,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour MCM-22-OH/CTA-0,5 et MCM-22-OH, respectivement). Ce résultat indique non seulement la préservation de la structure zéolithique, mais également la création d'une porosité supplémentaire. Cela confirme que le surfactant introduit dans ce traitement joue le rôle d'agent protecteur de la zéolithe comme mentionné précédemment.

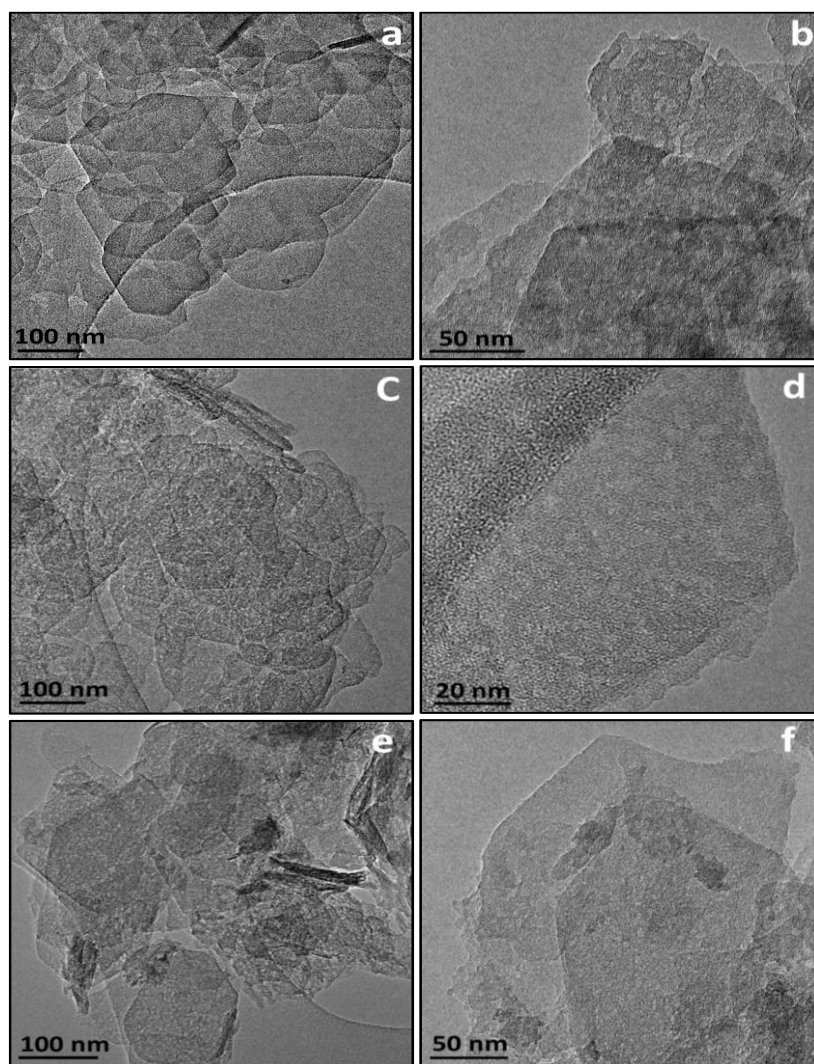


Figure.V.3. Images MET de MCM-22C (a), MCM-22-OH (b), MCM-22-OH/CTA-6 (c, d) et MCM-22-OH/CTA-48 (e, f).

Pour avoir plus de traçabilité sur l'impact des traitements appliqués sur les propriétés texturales, les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à transmittance (MET). En effet, les images MET montrent clairement l'impact des traitements appliqués sur les cristaux de MCM-22C. Le matériau parent présente des agglomérats de cristaux avec une morphologie en forme de feuillets très fins (Figure.V.3.a). Néanmoins, le traitement alcalin à la soude seule attaque d'abord les défauts présents dans les zéolithes ainsi que la surface externe des cristaux et atteint progressivement le centre des cristaux, conduisant à la formation de mésopores intracristallins joignables de la surface externe [37,38]. Ce résultat est bien en accord avec les observations rapportées par Wei et al.[26], qui ont signalé la fragilité de la MCM-22 vis-à-vis des traitements alcalins et la difficulté d'introduire une mésoporosité intracristalline dans les cristaux de la zéolithe MWW. Comme on peut le voir sur la Figure.V.3.b la surface cristalline devient rugueuse et les fissures et cavités intra-cristallines à l'intérieur des cristaux apparaissent après 30 minutes de traitement avec une solution de 0,4 M NaOH.

Par ailleurs, le traitement au NaOH/CTAB a généré des mésopores intracristallins uniformes, répartis de manière homogène dans les cristaux. Après un traitement alcalin de 6 heures, on peut observer le développement des mésopores de 3 à 4 nm répartis de manière homogène dans les cristaux de la zéolithe (Figure.V.3.c,d). Alors qu'une exposition prolongée (Figure.V.3.e,f) à ce traitement conduit à la fragmentation des cristaux en débris plus petits avec une surface partiellement endommagée. Cela confirme par conséquent, la raison de la diminution de l'intensité de diffractogramme de MCM-22-OH/CTA-48. De plus, aucune phase mésoporeuse ordonnée n'a été détectée dans tous les échantillons analysés confirmant ainsi les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

III. Étude des propriétés chimiques

L'analyse de la composition chimique des échantillons par ICP a montré la chute du rapport molaire Si/Al de manière significative (presque de moitié) pour l'échantillon MCM-22-OH (Tableau.V.2) après le traitement alcalin seul, ce qui indique que les espèces de silice du réseau sont sélectivement éliminées. Il a été déjà rapporté que les ponts silanols sont facilement hydrolysables par les ions hydroxydes. En revanche, le rapport molaire Si/Al reste pratiquement inchangé pour le traitement alcalin assisté (NaOH/CTAB) pour tous les échantillons.

La concentration des sites acides est calculée à partir des zones des bandes d'acide de Brønsted et de Lewis autour de 1545 cm^{-1} et 1454 cm^{-1} respectivement. Comme le montre le Tableau.V.2, l'acidité de Brønsted diminue fortement pour les temps de traitement les plus longs (6 et 48 heures). Cela est dû à l'exposition prolongée de la zéolithe au traitement alcalin ce qui entraîne la lixiviation excessive des groupes Si-OH du réseau. Il est intéressant aussi de noter que pour ces échantillons (BAS réduit), la quantité de groupes silanols externes (bande vers 3749 cm^{-1}) augmente considérablement (Figure.V.4) ce qui confirme ainsi l'augmentation de la surface externe.

Tableau.V.2. Propriétés chimiques de MCM-22 avant et après les traitements de la hiérarchisation.

	Si/Al	BAS ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
MCM-22C	12	412
MCM-22-OH	7	407
MCM-22-OH/CTA-0,5	11	457
MCM-22-OH/CTA-6	12	259
MCM-22-OH/CTA-48	11	251

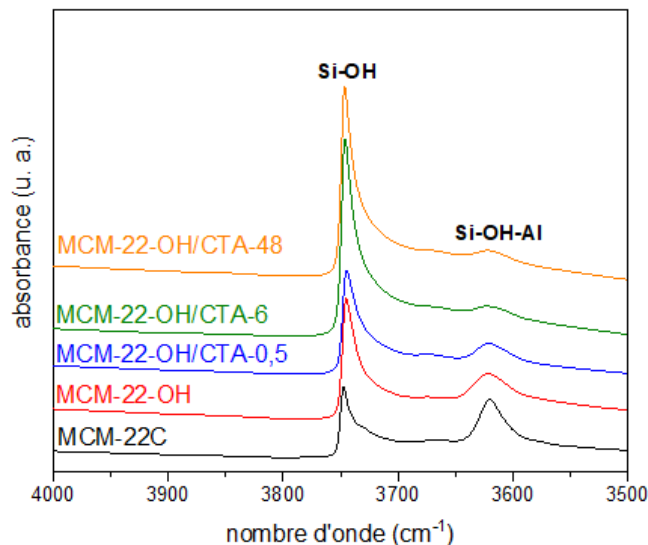


Figure.V.4. Spectres IR d'élongation des groupements OH de MCM-22C avant et après traitement.

Afin d'obtenir plus de précision sur l'emplacement des atomes de l'aluminium et de silicium dans la zéolithe, une spectroscopie RMN est nécessaire et a été réalisée pour les différents échantillons préparés.

Le spectre RMN ^{27}Al du MCM-22C parent présente un signal (triplet asymétrique) important à 54 - 68 ppm, correspondant à la résonance de l'aluminium tétraédrique formant le réseau cristallin de la zéolithe, dans les huit différentes positions de la structure (Figure.V.5A). La résonance la plus intense détectée à 57 ppm correspond aux sites T_1 , T_3 , T_4 , T_5 et T_8 , tandis que les deux signaux à 50 et 63 ppm peuvent être attribués aux sites $T_6 + T_7$ et T_2 , respectivement. Les sites T_2 et $T_6 + T_7$ correspondent à l'Al situé dans les poches latérales et/ou les supercages (Figure.V.6) [39–42].

Par ailleurs, on voit un signal à 0 ppm caractéristique de l'Al en extra-réseau (EFAI) ; qui se développe lors de la calcination du précurseur lamellaire MCM-22(P) pour former la zéolithe 3D MCM-22C [43]. Par ailleurs, lors des traitements alcalins en l'absence et/ou en présence de surfactant à courte durée (MCM-22-OH et MCM-22-OH/CTA-0,5), ce signal

Chapitre V : Méso-structuration de MCM-22 par traitement alcalin assisté par tensioactif

disparaît ce qui indique la lixiviation de ces espèces. Lors d'une exposition plus longue au traitement alcalin assisté par tensioactif (NaOH/CTAB), trois changements significatifs peuvent être observés. Premièrement, la résolution principale du signal à 54 - 68 ppm diminue, et la réapparition d'un signal large à $\delta = 0$ ppm correspondant à l'Al (VI) en extra-réseau. De plus, un autre signal à $\delta = 36$ ppm apparaît, caractéristique de l'Al penta-coordonné[44]. Ces observations indiquent l'élimination des atomes d'Al du réseau et le développement d'une large gamme des espèces EFAI de différentes natures chimiques. Le spectre RMN ^{27}Al n'évolue que très peu entre 6 et 48 heures, ce qui indique que des changements mineurs dans la coordination de l'Al se produisent au cours de traitements plus longs.

La proportion de chaque espèce d'aluminium est obtenue à partir de la déconvolution des spectres MAS à l'aide du logiciel DMFit (Tableau.V.3) (Annexe III, de Figures.2 à Figures.6). Il est donc possible d'estimer qu'environ 35 % d'Al (IV) se transforment en Al (V) et Al (VI) entre 0,5 et 6 heures. Du tableau.V.4, nous pouvons noter que la proportion des sites situés à la surface des pores diminue, tandis que les sites T₆-T₇ augmentent en proportion relative. Cette observation indique que le traitement alcalin élimine préférentiellement les sites aluminium de la surface des pores.

Les spectres RMN du ^{29}Si (Figure.V.5B) permettent de distinguer 5 signaux dans la gamme de -105 à -120 ppm, attribuables aux sites Q⁴ (Si(OSi)₄). Une augmentation significative de l'intensité des pics à -98,9 et -105 ppm correspondant à Q³ et T₂ respectivement, est aussi observée. Ces signaux sont attribués aux contributions Si(OSi)₃OH et Si(0Al)(Si-O-Si) situés dans les poches latérales et à proximité des silanols de surface respectivement, ce qui confirme ainsi l'augmentation de la bande de silanol externes à 3749 cm⁻¹ dans les spectres IR. En outre, la diminution de l'intensité des signaux -116 et -119,9 ppm attribués aux sites T₆ et T₇ des supercages, ce qui indique que les atomes de Si de ces sites sont préférentiellement éliminés au

cours du traitement alcalin. Ce processus induit à l'interconnexion des deux systèmes de pores et conduit à la formation des pores tridimensionnels. Ces observations sont corroborées par les résultats de la spectroscopie IR qui révèlent une augmentation de la quantité des groupements silanols en extra-réseau détectés après la hiérarchisation. À titre d'observation, on constate une grande similarité entre le MCM-22-OH et le MCM-22-OH/CTA-0,5 dans les échantillons de RMN du ^{27}Al , alors qu'ils se distinguent de manière significative dans les spectres de RMN du ^{29}Si .

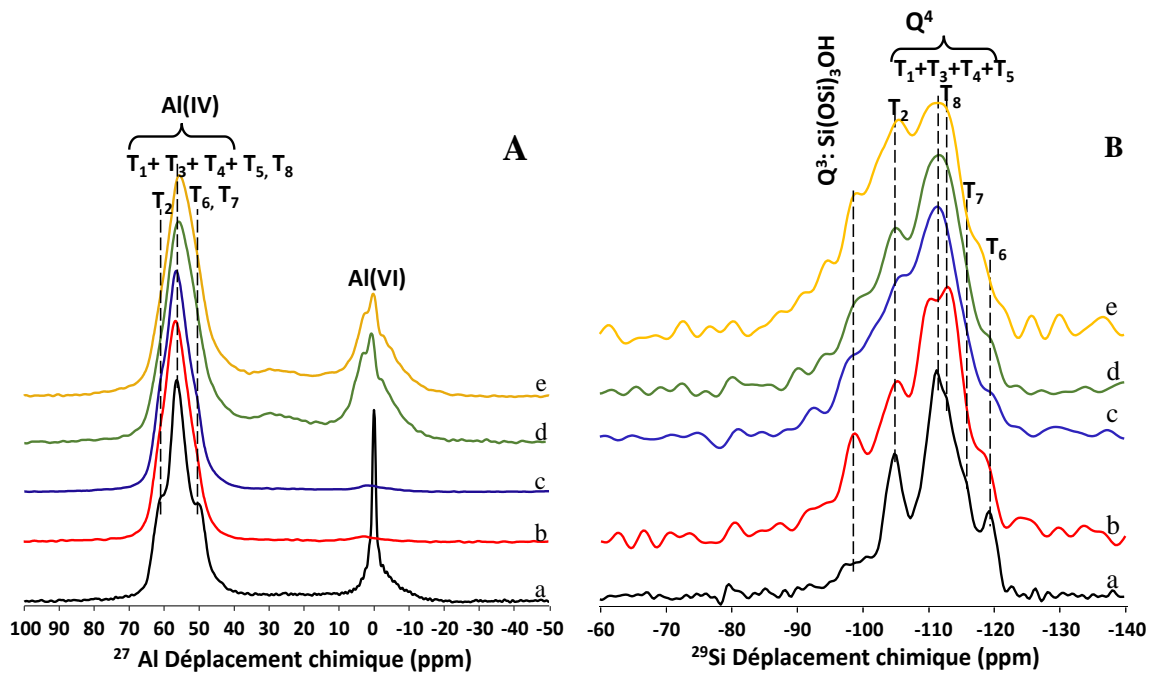


Figure.V.5. Spectres RMN de ^{27}Al et ^{29}Si de MCM-22C (a), MCM-22-OH (b), MCM-22-OH/CTA-0,5 (c), MCM-22-OH/CTA-6 (d) et MCM-22-OH/CTA-48 (e).

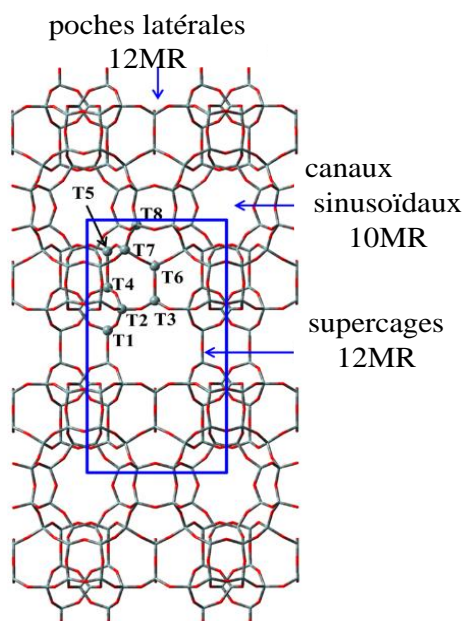


Figure.V.6. Emplacement des huit sites T dans le réseau cristallin de la zéolithe MCM-22 [41].

Tableau.V.3. Pourcentage des différentes espèces de l'Al.

Sites T	MCM-22C	MCM-22-OH/CTA-0,5	MCM-22-OH/CTA-6	MCM-22-OH/CTA-48	MCM-22-OH
Al (IV)	78	97	61	63	98
Al (V)	0	0	17	16	0
Al (VI)	22	3	22	21	2

Tableau.V.4. Les proportions en Al dans les différents sites T.

Sites T	MCM-22C	MCM-22-OH/CTA-0,5	MCM-22-OH/CTA-6	MCM-22-OH/CTA-48	MCM-22-OH
T1-T3-T4-T5-T8	29	21	16	16	21
T6-T7	62	76	82	83	77
T2	9	3	2	2	2

IV. Conclusion

En conclusion, comme cela a été déjà précisé dans ce chapitre, la hiérarchisation de la zéolithe de structure MWW a été pour longtemps considérée difficile, dû à la fragilité de ses feuillets à l'attaque des ions hydroxyyles. Néanmoins, le traitement alcalin assisté par tensioactif s'est avéré une technique permettant de générer une mésoporosité intracristalline sans modifier les propriétés structurales. Le traitement alcalin de la zéolithe MCM-22 assisté par un tensioactif a permis de développer un matériau hautement mésoporeux, comportant des mésopores de taille homogène d'environ 3 nm, provenant de l'agglomération des micelles CTA⁺ dans la zéolithe parente. Il convient de préciser que la surface mésoporeuse a triplé en passant de $S_{\text{ext}} = 266 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $S_{\text{ext}} = 690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le MCM-22C et le MCM-22-OH/CTA-6, respectivement, avec une légère diminution du volume microporeux ($V_{\text{micro}} = 0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $V_{\text{micro}} = 0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour le MCM-22C et le MCM-22-OH/CTA-6, respectivement).

V. Références

- [1] P. Wang, L. Huang, J. Li, M. Dong, J. Wang, T. Tatsumi, W. Fan, Catalytic properties and deactivation behavior of H-MCM-22 in the conversion of methanol to hydrocarbons, *RSC Adv.* 5 (2015) 28794–28802. <https://doi.org/10.1039/C5RA00048C>.
- [2] A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld, Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism, *Journal of Catalysis* 192 (2000) 163–173. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2849>.
- [3] Z. Zhu, Q. Chen, W. Zhu, D. Kong, C. Li, Catalytic performance of MCM-22 zeolite for alkylation of toluene with methanol, *Catalysis Today* 93–95 (2004) 321–325. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.008>.
- [4] S.L. Lawton, M.E. Leonowicz, R.D. Partridge, P. Chu, M.K. Rubin, Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals, *Microporous and Mesoporous Materials* 23 (1998) 109–117. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00057-2).
- [5] G.C. Laredo, J.J. Castillo, J. Navarrete-Bolaños, P. Perez-Romo, F.A. Lagos, Benzene reduction in gasoline by alkylation with olefins: Comparison of Beta and MCM-22 catalysts, *Applied Catalysis A: General* 413–414 (2012) 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.001>.
- [6] D. Liu, A. Bhan, M. Tsapatsis, S. Al Hashimi, Catalytic Behavior of Brønsted Acid Sites in MWW and MFI Zeolites with Dual Meso- and Microporosity, *ACS Catal.* 1 (2011) 7–17. <https://doi.org/10.1021/cs100042r>.
- [7] W.J. Roth, P. Nachtigall, R.E. Morris, J. Čejka, Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives, *Chem. Rev.* 114 (2014) 4807–4837. <https://doi.org/10.1021/cr400600f>.

- [8] J.-O. Barth, J. Kornatowski, J.A. Lercher*, Synthesis of new MCM-36 derivatives pillared with alumina or magnesia–alumina, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 369–373. <https://doi.org/10.1039/b104824b>.
- [9] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. Pergher, Th.L.M. Maesen, J.G. Buglass, Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 38 (2000) 301–309. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00149-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00149-9).
- [10] L. Wang, Y. Wang, Y. Liu, L. Chen, S. Cheng, G. Gao, M. He, P. Wu, Post-transformation of MWW-type lamellar precursors into MCM-56 analogues, *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 435–444. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.044>.
- [11] A. Van Miltenburg, J. Pawlesa, A.M. Bouzga, N. Žilková, J. Čejka, M. Stöcker, Alkaline Modification of MCM-22 to a 3D Interconnected Pore System and its Application in Toluene Disproportionation and Alkylation, *Top Catal* 52 (2009) 1190–1202. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9278-1>.
- [12] K. Liu, S. Xie, H. Wei, X. Li, S. Liu, L. Xu, Alkali-treatment of template-containing MCM-22 zeolite and its application in alkylation and transalkylation reactions, *Applied Catalysis A: General* 468 (2013) 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.009>.
- [13] V. Machado, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, Modification of MCM-22 zeolite through sequential post-synthesis treatments. Implications on the acidic and catalytic behaviour, *Applied Catalysis A: General* 445–446 (2012) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.001>.
- [14] R. Aleixo, R. Elvas-Leitão, F. Martins, A.P. Carvalho, A. Brigas, A. Martins, N. Nunes, Kinetic study of Friedel-Crafts acylation reactions over hierarchical MCM-22 zeolites, *Molecular Catalysis* 434 (2017) 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.007>.

- [15] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, F. Lefevbre, V.T. Ha, Characterization and Catalytic Properties of Hydrothermally Dealuminated MCM-22, *Journal of Catalysis* 185 (1999) 378–385. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2475>.
- [16] D. Ma, F. Deng, R. Fu, X. Han, X. Bao, MAS NMR Studies on the Dealumination of Zeolite MCM-22, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1770–1779. <https://doi.org/10.1021/jp003575r>.
- [17] P. Mériaudeau, A. Tuel, T.T.H. Vu, On the localization of tetrahedral aluminum in MCM-22 zeolite., *Catalysis Letters* 61 (1999) 89–92. <https://doi.org/10.1023/A:1019091915381>.
- [18] Y. Wang, T. Yokoi, S. Namba, J.N. Kondo, T. Tatsumi, Catalytic cracking of n-hexane for producing propylene on MCM-22 zeolites, *Applied Catalysis A: General* 504 (2015) 192–202. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.018>.
- [19] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 343–356. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00114-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00114-0).
- [20] S.-H. Park, H.-K. Rhee, Shape selective properties of MCM-22 catalysts for the disproportionation of ethylbenzene, *Applied Catalysis A: General* 219 (2001) 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00671-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00671-8).
- [21] A. Ahmad, S.R. Naqvi, M. Rafique, H. Nasir, A. Sarosh, Synthesis, characterization and catalytic testing of MCM-22 derived catalysts for n-hexane cracking, *Sci Rep* 10 (2020) 21786. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-78746-9>.
- [22] R.M. Mihályi, M. Kollár, P. Király, Z. Karoly, V. Mavrodinova, Effect of extra-framework Al formed by successive steaming and acid leaching of zeolite MCM-22 on its structure and catalytic performance, *Applied Catalysis A: General* 417–418 (2012) 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.12.029>.

- [23] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 343–356. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00114-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00114-0).
- [24] J. Pawlesa, M. Bejblová, L. Sommer, A.M. Bouzga, M. Stöcker, J. Čejka, Synthesis, modification and characterization of MWW framework topology materials, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007: pp. 610–615. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80898-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80898-6).
- [25] Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, Properties of Desilicated ZSM-5, ZSM-12, MCM-22 and ZSM-12/MCM-41 Derivatives in Isomerization of α -Pinene, *Catal Lett* 127 (2009) 296–303. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9678-z>.
- [26] H. Wei, S. Xie, N. Gao, K. Liu, X. Liu, W. Xin, X. Li, S. Liu, L. Xu, Alkali treatment upon MCM-49 zeolite with various contents of HMI in the presence of CTAB and application in anisole acylation with acetic anhydride, *Applied Catalysis A: General* 495 (2015) 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.020>.
- [27] J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J.Y. Ying, Mesostructured zeolite Y—high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 987. <https://doi.org/10.1039/c2cy00309k>.
- [28] W.C. Yoo, X. Zhang, M. Tsapatsis, A. Stein, Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes, *Microporous and Mesoporous Materials* 149 (2012) 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.014>.
- [29] F. Schmidt, M.R. Lohe, B. Büchner, F. Giordanino, F. Bonino, S. Kaskel, Improved catalytic performance of hierarchical ZSM-5 synthesized by desilication with surfactants, *Microporous and Mesoporous Materials* 165 (2013) 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.07.045>.

- [30] V.V. Ordonsky, I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, V.V. Yuschenko, V.I. Zaikovskii, Cumene disproportionation over micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite, *Journal of Catalysis* 295 (2012) 207–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.011>.
- [31] N. Suárez, J. Pérez-Pariente, F. Mondragón, A. Moreno, Generation of hierarchical porosity in beta zeolite by post-synthesis treatment with the cetyltrimethylammonium cationic surfactant under alkaline conditions, *Microporous and Mesoporous Materials* 280 (2019) 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.001>.
- [32] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (2004) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.012>.
- [33] K. Liu, S. Xie, G. Xu, Y. Li, S. Liu, L. Xu, Effects of NaOH solution treatment on the catalytic performances of MCM-49 in liquid alkylation of benzene with ethylene, *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.029>.
- [34] A. Galarneau, F. Villemot, J. Rodriguez, F. Fajula, B. Coasne, Validity of the *t-plot* Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials, *Langmuir* 30 (2014) 13266–13274. <https://doi.org/10.1021/la5026679>.
- [35] I.I. Ivanova, I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, V.I. Zaikovskii, Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 189 (2014) 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.001>.
- [36] N. Linares, E.O. Jardim, A. Sachse, E. Serrano, J. García-Martínez, The Energetics of Surfactant-Templating of Zeolites, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 8724–8728. <https://doi.org/10.1002/anie.201803759>.

- [37] B. Wang, M. Lin, B. Zhu, X. Peng, G. Xu, X. Shu, The synthesis, characterization and catalytic activity of the hierarchical TS-1 with the intracrystalline voids and grooves, *Catalysis Communications* 75 (2016) 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.007>.
- [38] A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez, Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis, *Journal of Catalysis* 265 (2009) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.022>.
- [39] G. Sastre, C.R.A. Catlow, A. Corma, Diffusion of Benzene and Propylene in MCM-22 Zeolite. A Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5187–5196. <https://doi.org/10.1021/jp984776m>.
- [40] G. Sastre, V. Fornes, A. Corma, Preferential Siting of Bridging Hydroxyls and Their Different Acid Strengths in the Two-Channel System of MCM-22 Zeolite, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4349–4354. <https://doi.org/10.1021/jp993636p>.
- [41] J. Chen, T. Liang, J. Li, S. Wang, Z. Qin, P. Wang, L. Huang, W. Fan, J. Wang, Regulation of Framework Aluminum Siting and Acid Distribution in H-MCM-22 by Boron Incorporation and Its Effect on the Catalytic Performance in Methanol to Hydrocarbons, *ACS Catal.* 6 (2016) 2299–2313. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02862>.
- [42] Y. Wang, Y. Gao, S. Xie, S. Liu, F. Chen, W. Xin, X. Zhu, X. Li, N. Jiang, L. Xu, Adjustment of the Al siting in MCM-22 zeolite and its effect on alkylation performance of ethylene with benzene, *Catalysis Today* 316 (2018) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.040>.
- [43] W. Kolodziejwski, C. Zicovich-Wilson, C. Corell, J. Perez-Pariente, A. Corma, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR Study of Zeolite MCM-22, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7002–7008. <https://doi.org/10.1021/j100018a037>.

- [44] J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, Dealumination of HMCM-22 by various methods and its application in one-step synthesis of dimethyl ether from syngas, *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (2006) 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.014>.

Conclusion Générale
et
Perspectives

Conclusion Générale

Ces travaux de thèse ont principalement eu comme objectif la synthèse des zéolithes de type titanosilicates, leurs modification texturale et l'étude de l'impact des différents traitements établis sur les propriétés structurales, texturales ainsi que catalytiques de la zéolithe parente. Pour cela, deux principales méthodes de modification ont été adoptées ; la synthèse des matériaux nanoporeux et le traitement post-synthèse.

Issues de la synthèse hydrothermale, les zéolithes présentent un système microporeux très étroit avec des cristaux de taille de l'ordre de quelques microns, ce qui impose des chemins de diffusion très longs et une diffusion intracristalline des molécules organiques encombrantes réduite. D'où l'intérêt de réduire la taille des cristaux à l'échelle nanométrique (inférieure à 100 nm) et d'introduire une porosité secondaire de taille plus importante (supérieure à 2 nm), mésopores et macropores, pour augmenter la diffusion intracristalline et améliorer les performances catalytiques des zéolithes conventionnelles. Pour se faire, deux structures zéolithiques ont été élaborées : la MFI dotée d'une structure tridimensionnelle rigide et la MWW d'une structure lamellaire bidimensionnelle.

Dans cette thèse nous avons présenté une méthode très simple de synthèse des cristaux de TS-1 nanométriques de l'ordre 95 nm en ajustant le rapport TPAOH/TEOS du gel de synthèse. En effet, la diminution de la quantité de l'agent structurant (TPAOH) introduite dans le gel de synthèse favorise la formation des cristaux plus petits. De plus, le traitement de la TS-1 par NH_4F a non seulement permis d'augmenter le volume mésoporeux en générant des mésopores plus grands (voire même des macropores), mais aussi de diminuer significativement la taille des cristallites, tout en préservant la structure cristalline de la zéolithe parente.

Pour les matériaux de type TS-1 dont la CCS (Coherent Cristal Size) inférieure à 100 nm, la sulfoxydation de thioanisole n'est pas limitée par la diffusion. La diminution des chemins de diffusion dans ce cas, a favorisé la formation rapide et excessive du produit monoxyde (MPSO), par contre la TS-1 présentant une CCS plus grande, la sélectivité à cet effet, est orientée vers le produit dioxyde (MPSO₂), ce qui confirme la formation de cette molécule dans les micropores de la zéolithe.

Par ailleurs, la hiérarchisation de la Ti-MWW, qu'elle soit réalisée en présence ou en absence d'un agent structurant, et avant ou après le lavage acide au HNO₃, a donné des résultats très intéressants. La présence des molécules de l'agent structurant dans la zéolithe s'est avérée notamment bénéfique, offrant une protection optimale contre l'attaque des agents de la hiérarchisation. À cet égard, la hiérarchisation du précurseur lamellaire (Parent) a permis d'éliminer à la fois les débris de zéolithe issus de la synthèse ainsi que les espèces de Ti(VI) de l'extra-réseau.

En outre, le lavage acide du précurseur lamellaire, Lavé au HNO₃, suivi de la hiérarchisation a amélioré significativement les propriétés texturales et catalytiques de la zéolithe. Il est à noter que, l'élimination précoce de la totalité de Ti(VI) extra-réseau a induit à une hiérarchisation douce et bien contrôlée en utilisant HF et NH₄F. En plus de la porosité importante développée par le traitement au NH₄F à la surface des cristaux, des mésopores intracristallins ont été également générés. Ces derniers sont distribués de manière homogène à l'intérieur des cristaux, menant à une augmentation de taux conversion de dibenzithiophène passant de 42,8 % à 93,4 % pour le Parent Calciné et Parent-NH₄F respectivement.

Néanmoins, la calcination du précurseur lamellaire suivi du lavage acide au HNO₃ a provoqué la destruction totale du matériau Lavé au HNO₃-Calciné en utilisant NaOH et la fragmentation de certains feuillets en petites entités dans le cas de HF et NH₄F. Cependant, les matériaux obtenus par ces traitements ont marqué de bonnes performances catalytiques.

Afin de mieux préserver la structure MWW et d'effectuer une hiérarchisation optimale et bien contrôlée en utilisant le traitement alcalin, l'incorporation des molécules de tensioactifs CTAB à la solution alcaline de NaOH s'est avérée une technique très innovante.

Dans ce contexte, le traitement de la zéolithe Al-MCM-22 avec une solution alcaline de NaOH/CTAB a permis de développer des mésopores de taille uniforme d'environ 3 nm, provenant de l'agglomération des micelles CTA⁺ dans la zéolithe parente. Cette modification est suivie d'une augmentation remarquable de la surface externe atteignant $S_{\text{ext}} = 690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ après 6 heures de traitement, et cela sans affecter la structure cristalline et le volume microporeux de la zéolithe parente ($V_{\text{micro}} = 0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $V_{\text{micro}} = 0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour la MCM-22C et la MCM-22-OH/CTA-6, respectivement).

En conclusion, d'après ces travaux réalisés on peut clairement considérer que :

- Les nanozéolithes peuvent être facilement synthétisées en choisissant des rapports de TPAOH/TEOS plus faibles.
- Indépendamment de la structure zéolithique, le traitement des zéolithes au fluorure d'ammonium (NH₄F) a permis une hiérarchisation meilleure et bien contrôlée, générant des mésopores et des macropores distribués d'une manière homogène dans les cristaux sans altérer leurs propriétés structurales et chimiques.
- La hiérarchisation de la zéolithe Ti-MWW est avérée possible, en gardant les molécules de l'agent structurant à l'intérieur de sa structure lors du processus de la hiérarchisation.

Perspectives

- D'après les résultats impressionnants obtenus du traitement de la Ti-MWW lamellaire bidimensionnelle, il serait intéressant d'effectuer une étude approfondie sur le

développement d'un matériau de mésoporosité importante et cela par la recherche des conditions opératoires optimales permettant à la fois de libérer la zéolithe des débris et des défauts de structure présents dans le précurseur lamellaire, la création d'une mésoporosité voire même macroporosité intracristalline et de préserver la structure cristalline de la zéolithe primitive. Tous cela, en effectuant des traitements avec des solutions de NH_4F à différentes concentrations.

- Appliquer le traitement de la hiérarchisation par méso-structuration sur la Ti-MWW en cherchant les conditions opératoires optimales permettant de préserver les propriétés structurales et chimiques de la zéolithe parente.
- Appliquer les traitements de méso-structuration et NH_4F sur d'autres zéolithes de types titanosilicates.

Annexes

Annexe I

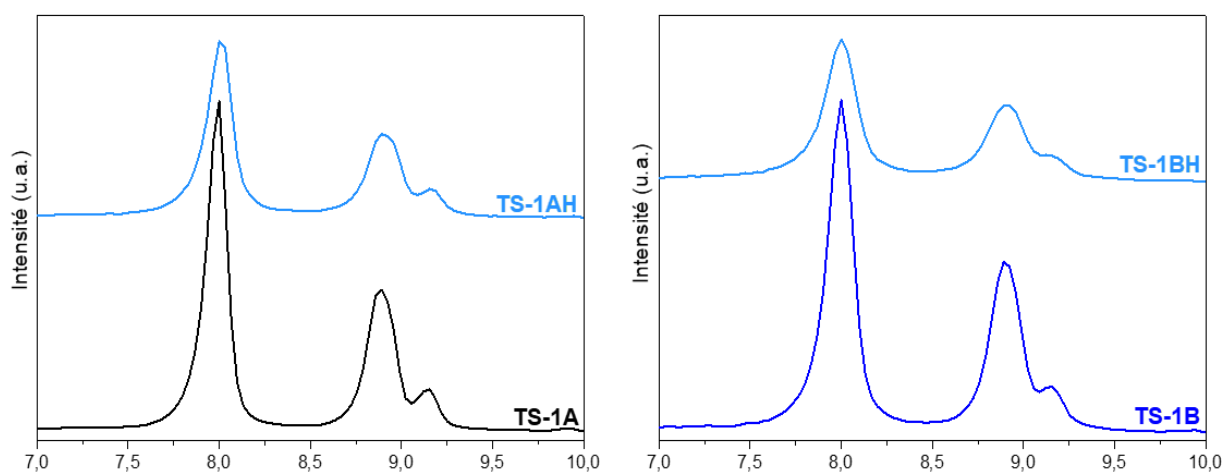


Figure.1. Vue agrandie des diffractogrammes des rayons X des zéolithes parentes TS-1A et TS-1B et hiérarchisées TS-1AH et TS-1BH sur la région 2θ [7 -10].

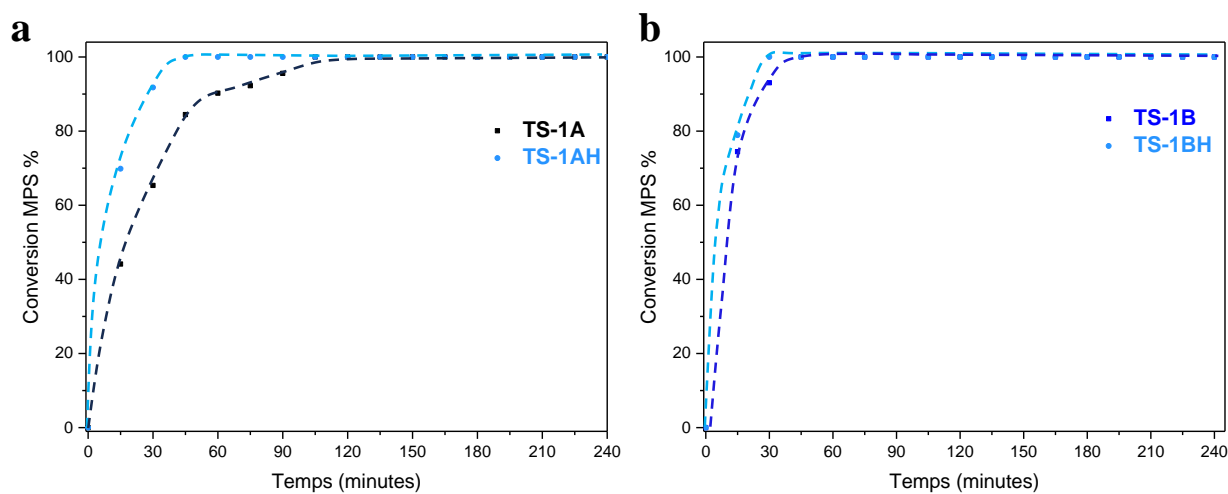


Figure.2. Conversion de MPS en fonction du temps avec TS-1 parentes et hiérarchisées.

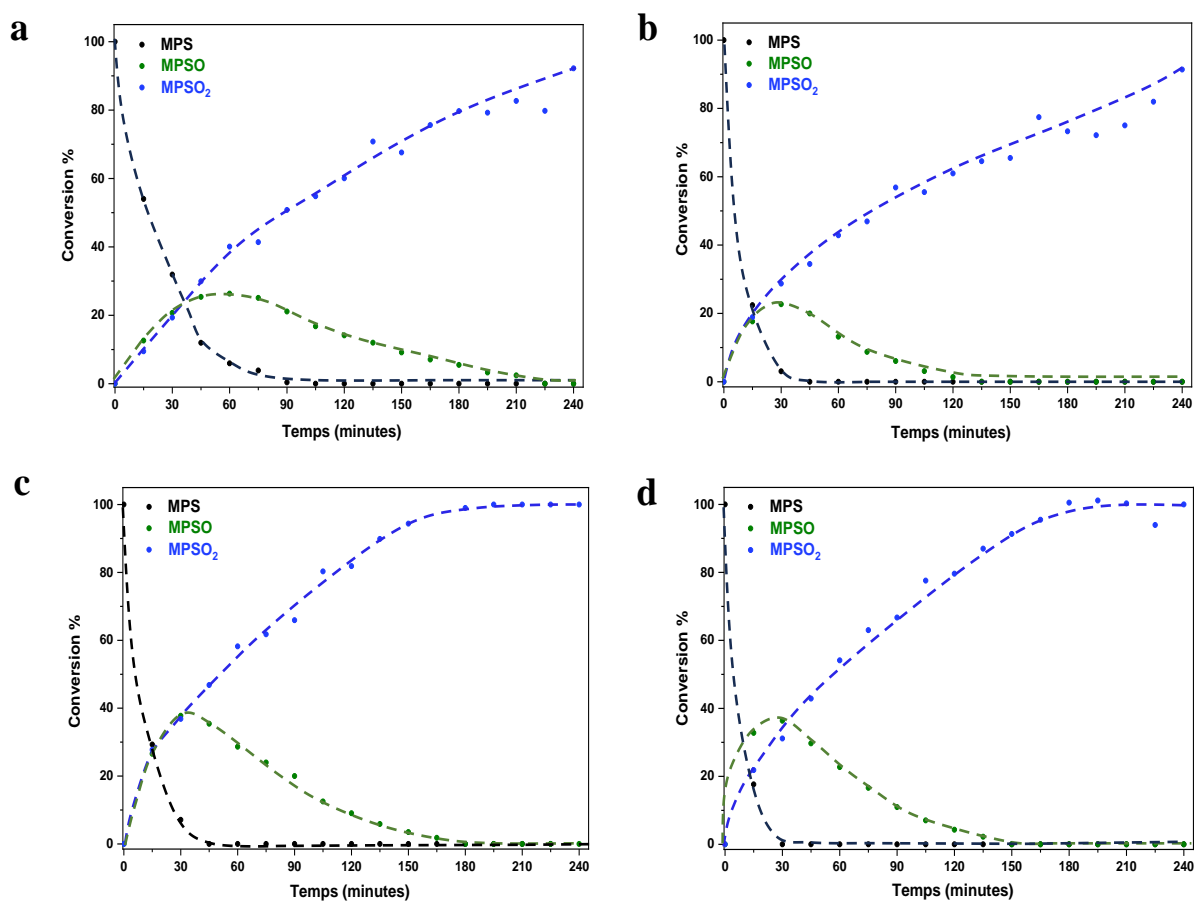


Figure.3. Cinétique de conversion de MPS en MPSO et MPSO₂ en fonction du temps,

(a) TS-1A, (b) TS-1AH, (c) TS-1B et (d) TS-1BH

Annexe II

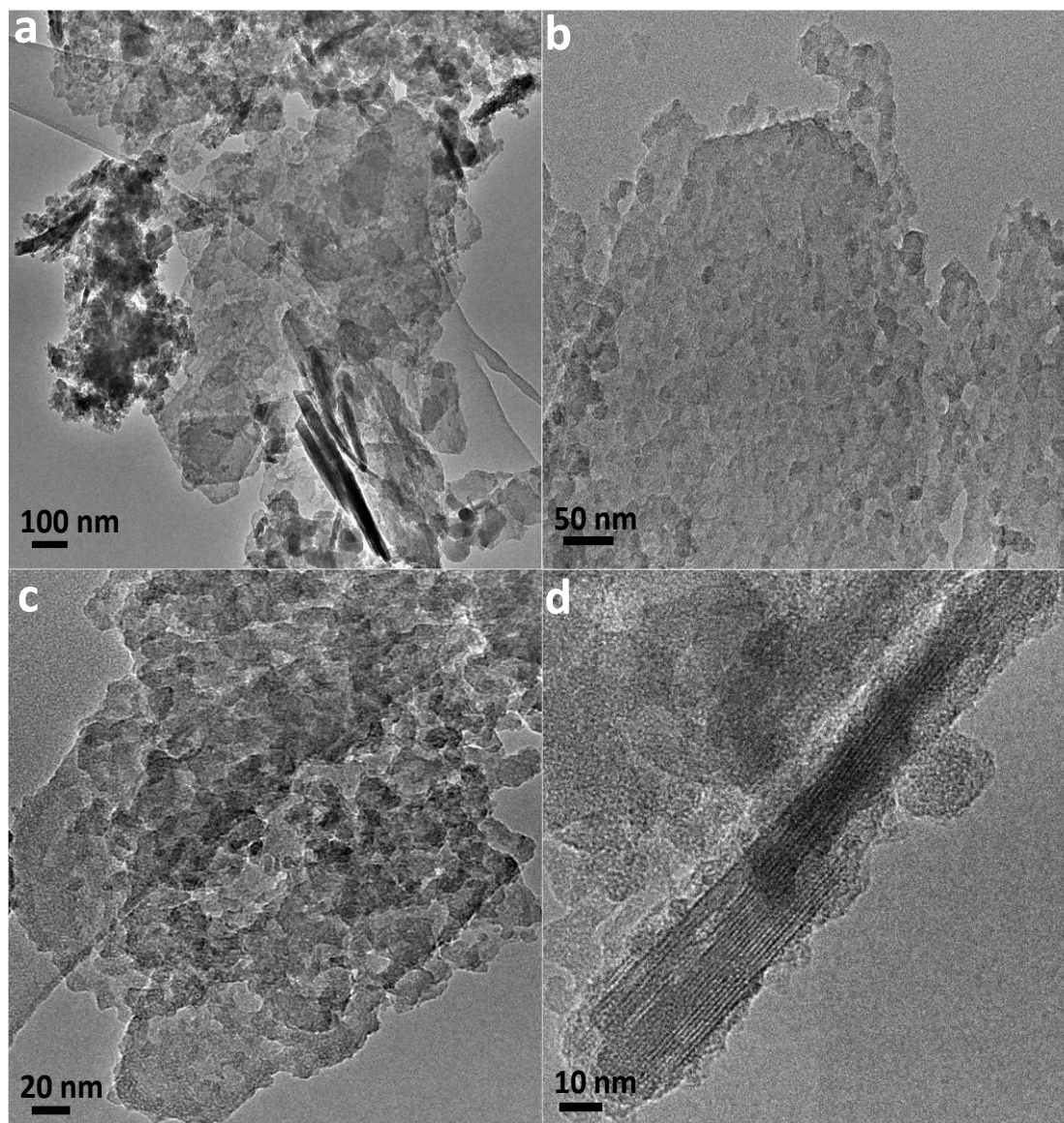


Figure.1. Images MET de Ti-MWW Lavée au HNO₃- Calcinée- NH₄F

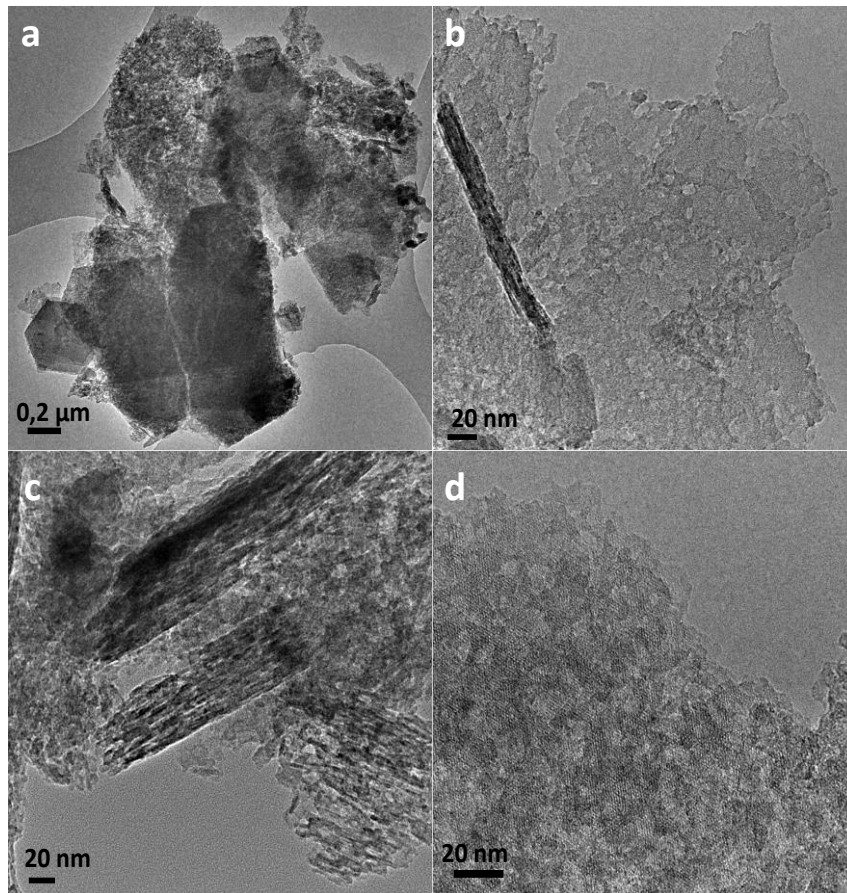


Figure.2. Images MET de Ti-MWW Lavée au HNO₃- NaOH

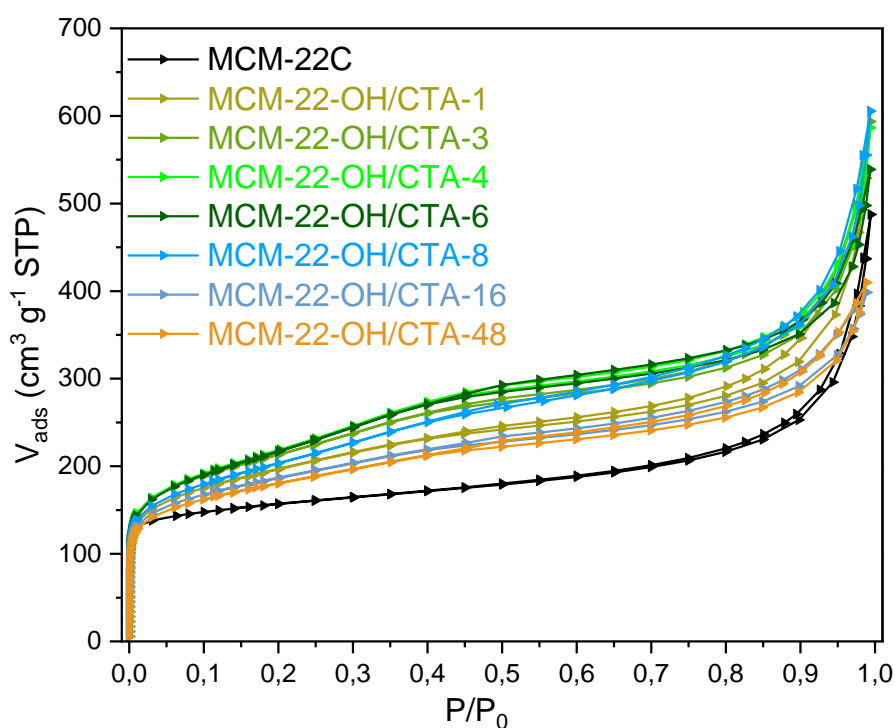
Annexe III

Tableau.1. pourcentage massique des échantillons récupérés après les traitements appliqués.

Échantillons	pourcentage massique (%)
MCM-22C	100
MCM-22-OH	74,5
MCM-22-OH/CTA-0,5	96,1
MCM-22-OH/CTA-6	90,5
MCM-22-OH/CTA-48	36,6

Méthode de calcul de pourcentage massique :

$$\text{pourcentage massique (\%)} = \frac{\text{masse de l'échantillon avant traitement}}{\text{masse de l'échantillon calciné après traitement}} \times 100$$

**Figure.1.** isothermes de physiorption de N₂ à 77K de MCM-22C avant et après la hiérarchisation.

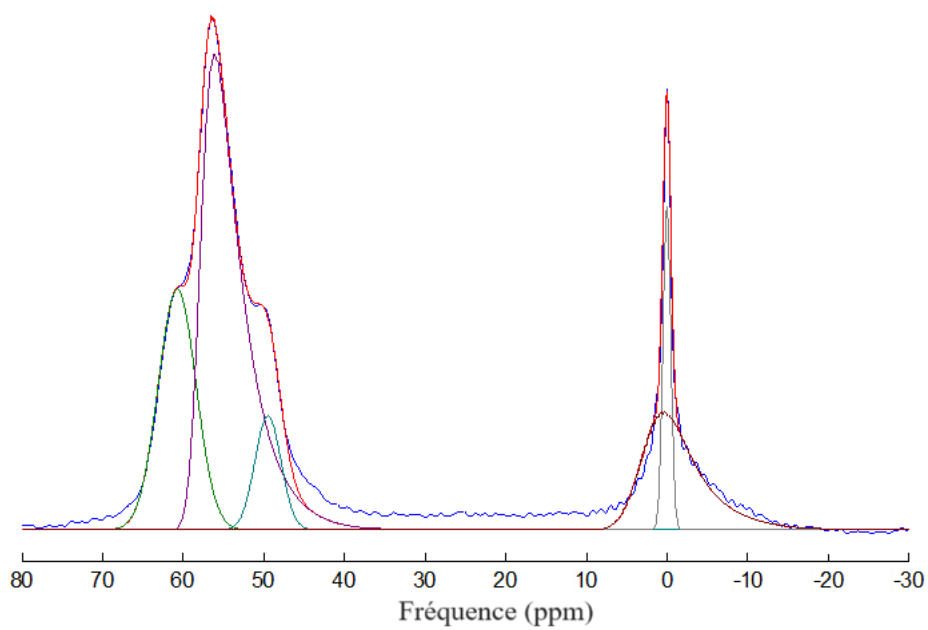


Figure.2. Spectre RMN ^{27}Al déconvolué de MCM-22C.

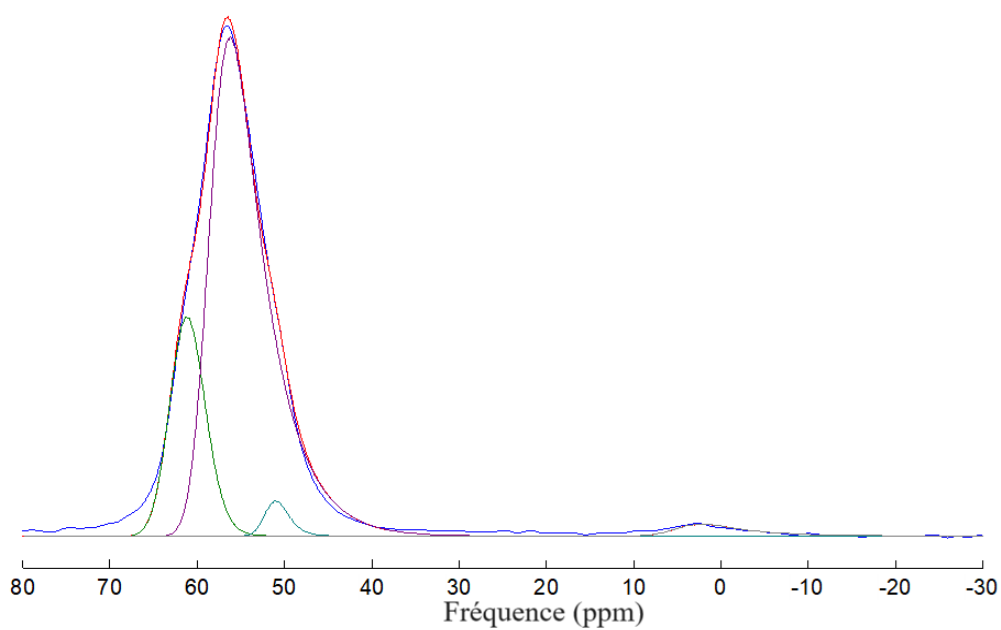


Figure.3. Spectre RMN ^{27}Al déconvolué de MCM-22-OH.

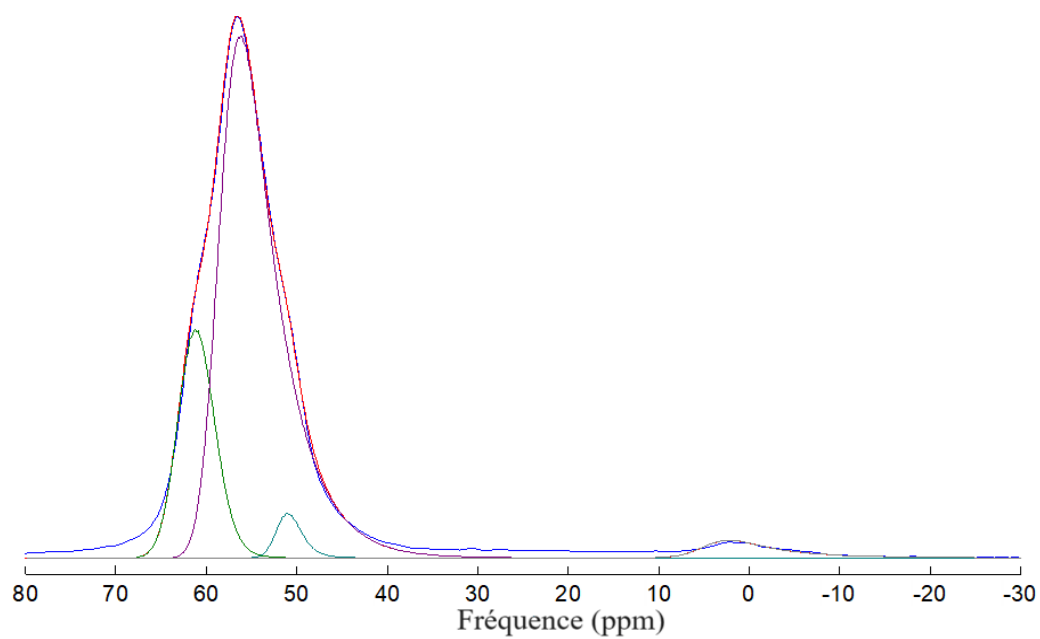


Figure.4. Spectre RMN ^{27}Al déconvolué de MCM-22 OH/CTA-0,5.

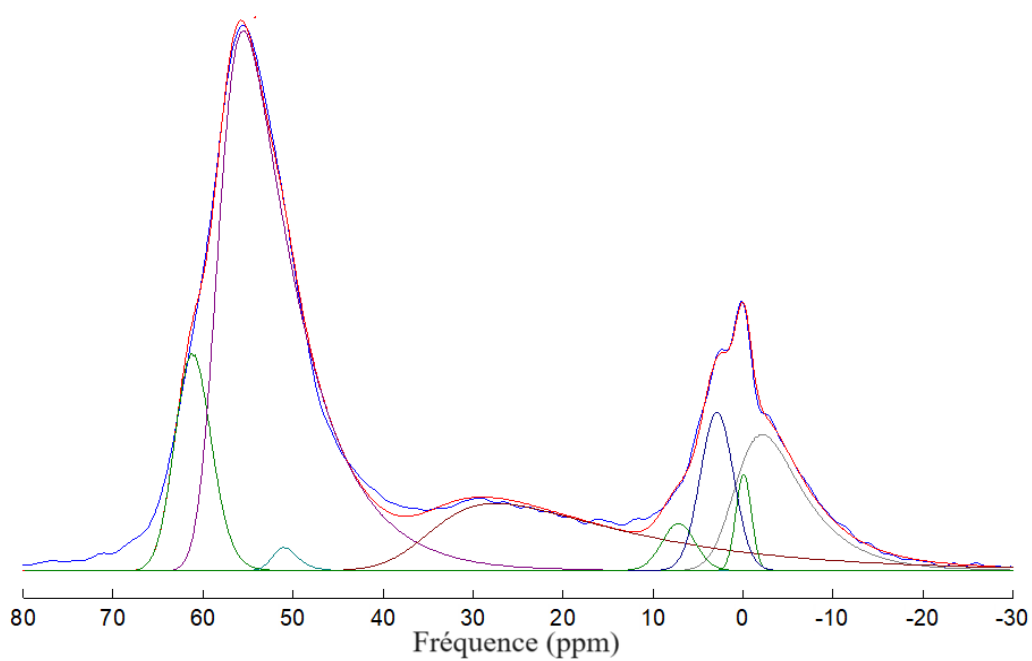


Figure.5. Spectre RMN ^{27}Al déconvolué de MCM-22 OH/CTA-6.

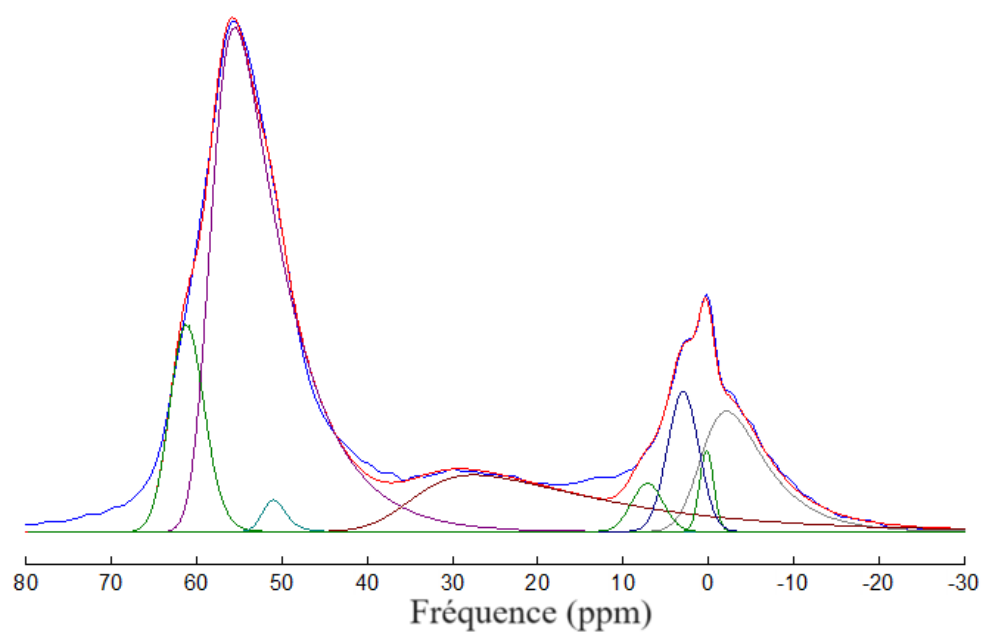


Figure.6. Spectre RMN ^{27}Al déconvolué de MCM-22 OH/CTA-48.

Publications

Hierarchical TS-1 Through Ammonium Fluoride Etching

Thilali Akkal,^[a, b] Ahcène Soualah,^[a] Sophie Morisset,^[b] Julie Rousseau,^[b] Nourrdine Chaouati,^[a] and Alexander Sachse^{*[b]}

Abstract: The impact of the NH_4F etching on the textural and catalytic properties of TS-1 was investigated. Two TS-1 with different crystal sizes, i.e. 200 and 100 nm; were achieved, with different textural properties as inferred from nitrogen physisorption isotherms at 77 K, mercury porosimetry, powder X-ray diffraction patterns and transmission electron microscopy. The generation of larger mesopores within the parent samples was observed together with a reduction of the coherent crystal size (CCS) upon NH_4F etching. The generation of secondary porosity further did not result in an

alteration of the Si/Ti ratio, allowing to compare the catalytic outcomes of the samples as a function of the textural properties. It was found that the methyl-phenyl sulfide (MPS) conversion kinetics importantly depend on the textural properties of the catalysts. The initial velocity was found to increase linearly with the reduction of the CCS until reaching a plateau, indicating that diffusion limitation occur up to a CCS of approximately 100 nm. Likewise, mono- and di-oxidation product selectivity was governed by diffusion issues.

Introduction

Zeolites present unique textural and chemical properties, which make them very valuable in a number of industrial applications including, catalysis, separation and adsorption. Yet, zeolites have been described to be victims of their own success, as the sole presence of micropores imposes diffusion limitations, which might severely impact catalytic outputs.^[1] Long diffusion path lengths indeed often reduce catalytic activity and selectivity by favoring the occurrence of secondary reactions.^[2,3] These might further negatively impact catalyst stability, as the extended micropore system reduces importantly diffusion of bulky molecules to and from the active sites.^[4] The diffusion path length is proportional to the Thiele modulus. This latter is inversely proportional to the catalytic effectiveness factor. Long diffusion path lengths favor low effectiveness factors. Hence, only a fraction of the active sites are used in the catalytic process.

In order to reduce these limitations, the reduction of the diffusion path length is a sound solution, which can be achieved by three approaches, i.e. the downsizing of the crystal size of zeolites the development of bidimensional zeolites or the development of hierarchical zeolites. Some approaches have been published on the development of nanosized zeolites

(< 100 nm) using microwave heating and ultrananosized zeolites (< 20 nm). Yet, these methods often feature the inconvenience of low incorporation of Ti into the zeolite framework and low yields.^[3,5,6] The achievement of bidimensional zeolites often requires the use of expensive organosilanes.^[7] As far as hierarchical zeolites are concerned increased research efforts have been made since the beginning of the present century for the development and optimization of various strategies.^[8] These can be classified as constructive or destructive approaches. The latter is realized through a post-synthetic treatment of a given zeolite, which allows to generate secondary porosity within the crystals. Due to the cost efficiency of many of these post-synthetic strategies they emerge as most viable solutions for possible industrial applications.^[9] The most prominent strategies are based on dealumination and desilication treatments that allow through the use of water vapor, acid or alkaline treatments to partially destroy the zeolite framework, hence allowing for the generation of mesopores.^[10]

Rather recently Valtchev and co-workers proposed a new post-synthetic treatment based on the etching of zeolites with aqueous NH_4F solution.^[11,12] It has been speculated that through the hydrolysis of NH_4F a highly active species, i.e. HF_2^- , generates allowing for the unbiased leaching of Si and Al from the zeolite framework, and preferentially attacks structural defect zones in the zeolite crystals. This etching procedure has been put forward as promising strategy as it allows to reduce the impact on the overall zeolite acidity upon hierarchization.

The isomorphous substitution of aluminum of the zeolite framework with heteroatoms leads to so-called zeotypes.^[13] One famous example is the introduction of titanium in the MFI structure resulting to the well-known titanosilicalite-1 (TS-1),^[14] which revealed as highly active oxidation catalyst.^[15]

As for classical zeolites there is a high quest for reducing diffusion limitations and accessibility issues in such oxidation catalysts. The development of purely mesoporous silica-titania has revealed as one approach, yet these materials present a

[a] T. Akkal, Prof. Dr. A. Soualah, Dr. N. Chaouati
Laboratoire de Physique-Chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC),
Université de Bejaia, Targa Ouzemmour 06000, Bejaia (Algérie)

[b] T. Akkal, S. Morisset, J. Rousseau, Dr. A. Sachse
Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université
de Poitiers, UMR 7285 CNRS, UFR SFA, Bat. B27, 4 rue Michel Brunet, TSA
51106, 86073 Poitiers, Cedex 9 (France)
E-mail: alexander.sachse@univ-poitiers.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under
<https://doi.org/10.1002/cnma.202200237>

© 2022 The Authors. ChemNanoMat published by Wiley-VCH GmbH. This is
an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution
Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in
any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-
commercial and no modifications or adaptations are made.

limited thermal and mechanical stability in comparison to the zeolite-structured counterparts.^[16–18]

The hierarchization of TS-1 is hence likely the most suitable solution in order to achieve high catalytic activity and minimized diffusion constraints.^[19] Similar post-synthetic approaches as for classical zeolites have been applied for TS-1 and are mainly based on desilication.^[20–23] Such alkaline treatments allow for the development of intracrystalline mesopores yet lead to an important variation of the Si/Ti ratio, due to the selective attack of framework silicon and partial collapse of the framework.^[24–26] As a function of the treatment mesoporosity of different texture could be introduced as recently reviewed by Yu and coworkers.^[27] TS-1 etching using a mixture of HF-NH₄F has recently been reported leading to creation of rather tailored mesopores of 15–30 nm.^[28] In this contribution, we firstly investigate the impact of the coherent crystal size and the NH₄F etching on the textural and catalytic properties of TS-1.

Results and discussion

Characterization of the parent TS-1 materials

Two parent TS-1 were prepared using a TPAOH/SiO₂ ratio of 0.40 and 0.26 and named TS-1A and TS-1B, respectively. These present important differences as far as their textural and morphological properties are concerned (Table 1). For both the nitrogen physisorption isotherms are characteristic for microporous materials with micropore volume of 0.2 and 0.19 cm³ g⁻¹ for TS-1A and TS-1B, respectively (Figure 1). The isotherm for

TS-1B presents an important nitrogen uptake at elevated relative pressures (> 0.85) indicating the presence of interparticular condensation, typical for nanosized zeolites. This is further inferred from the XRD powder patterns that allowed to calculate a CCS of 177 and 95 nm for TS-1A and TS-1B, respectively (Figure 2). These values confirm well the observations from TEM images for which the particle size of TS-1A is roughly twice as high as for TS-1B (Figure 3).

The TPAOH amount in the synthesis only little impacts the Si/Ti ratio, which amounts to 91 and 97 for TS-1A and TS-1B, respectively. The coordination of the Ti sites was investigated through DR-UV/Vis spectroscopy (Figure 4). For both samples a principal band centered at 210 nm was observed, which is characteristic for tetrahedral coordinated framework Ti species.^[33] Moreover, a very slight shoulder can be inferred at around 260 nm related to the presence of some titano-oxide oligomers (octa-coordinated Ti).^[34] Hence varying the amount of TPAOH in the synthesis little impacts the nature of the active sites.

Characterization of the etched TS-1 materials

Upon etching with the NH₄F solution important textural modifications can be observed for both synthesized materials. A reduction of 0.04 cm³ g⁻¹ of the micropore volume can be observed for both (Table 1). For the hierarchical materials, an important nitrogen uptake in the high relative pressure region at 0.9 ≤ P/P₀ ≤ 1 is inferred, which indicates creation of larger mesopores and macropores (Figure 1). This was confirmed from

Table 1. Textural and chemical properties of the prepared TS-1 samples.

Sample	S _{BET} ^[a] (m ² g ⁻¹)	S _{ext} ^[b] (m ² g ⁻¹)	V _{micro} ^[c] (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} ^[d] (cm ³ g ⁻¹)	D ^[e] (nm)	CCS ^[f] (nm)	Si/Ti
TS-1A	473	46	0.2	0.04	150–230	177	91
TS-1AH	447	110	0.16	0.16	140–190	105	87
TS-1B	484	93	0.19	0.14	60–120	95	97
TS-1BH	414	130	0.15	0.2	40–120	49	99

[a, b] Specific (BET) and external surface area; [c, d] Micro and mesoporous volume; [e] Zeolite particle sizes based on TEM images; [f] Coherent Crystal Size.

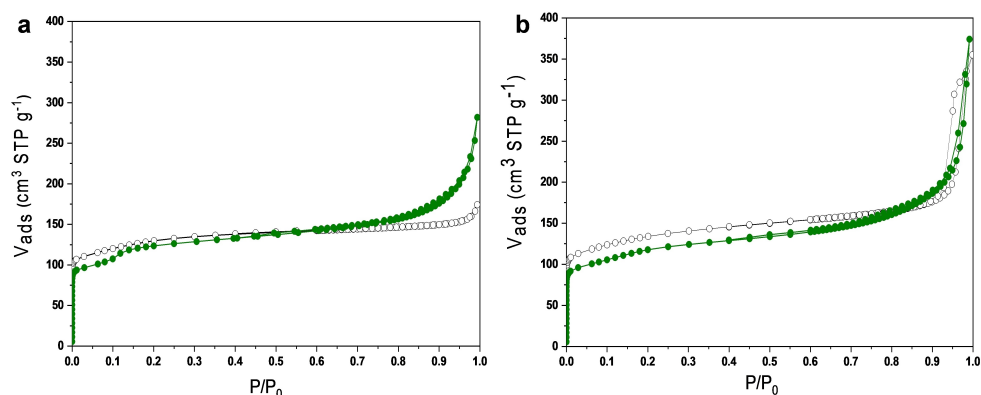


Figure 1. Nitrogen physisorption isotherms at 77 K of the parent TS-1 and etched samples: a) TS-1A (black empty circles) and TS-1AH (green full circles), b) TS-1B (black empty circles) and TS-1BH (green full circles).

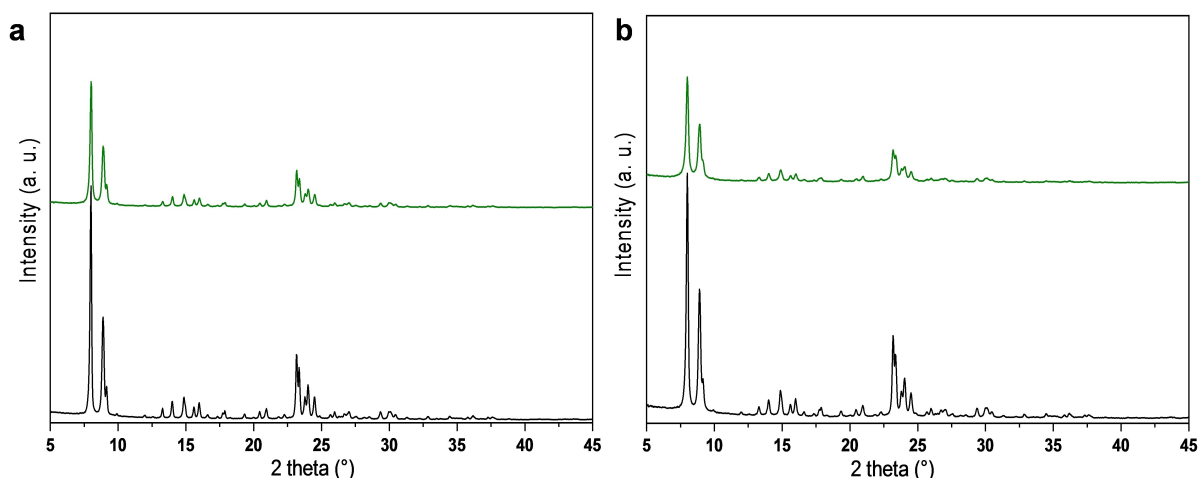


Figure 2. XRD powder patterns of parent TS-1 (black) and etched samples (green) for TS-1A (a) and TS-1B (b).

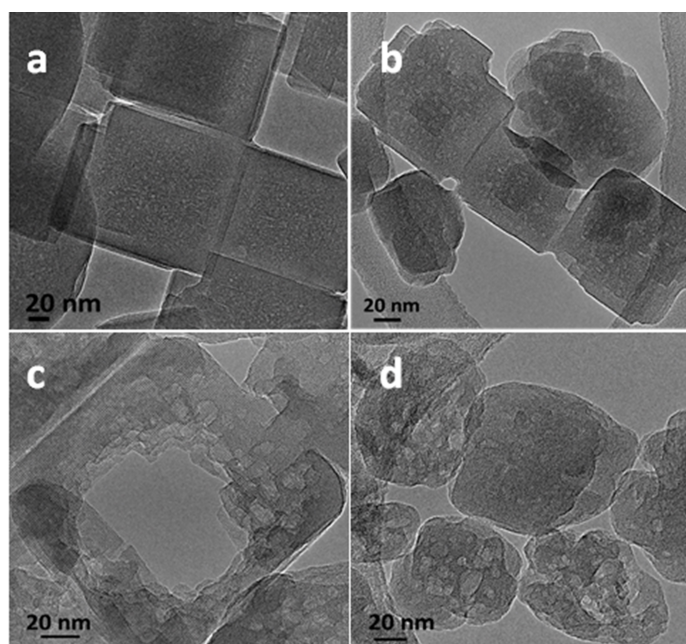


Figure 3. TEM images of parent samples TS-1A (a) and TS-1B (b) and of etched samples TS-1AH (c) and TS-1BH (d).

mercury intrusion (Figure 5). The parent sample (TS-1A) presents intercrystalline void filling down to 100 nm. The intrusion curve thereafter reaches a plateau, indicating the absence of intracrystalline macro- and mesopores in the sample. Contrary, the etched sample TS-1AH present mercury intrusion in the range of 100 to 10 nm, indicating the presence of macro- and mesopores of $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. This value compares well with what was observed from nitrogen physisorption isotherms (Table 1). This finding is confirmed by the TEM images, which present the development of large cavities at the interior of the TS-1AH crystals (Figure 3). By revenge, the developed mesopores are distributed rather homogeneously within the crystals for the smaller crystals TS-1BH.

The etching treatment has little impact on the overall crystallinity of the samples and XRD powder patterns present characteristic reflections of the MFI structure (Figure 2). The calculated CCS values indicate reduction of the diffraction domains for both etched samples (Table 1), which confirms the hierarchization of the samples.

As it was previously observed for the Si/Al ratio in silicoaluminates zeolite ZSM-5, the NH_4F etching process little impacts the Si/Ti ratio of the materials, confirming unbiased extraction of Si and Ti (Table 1). The Ti sites moreover remain in framework position during etching as indicated by DR-UV/Vis spectra (Figure 4). This indicates that though important textural modifications upon etching the chemical properties remain unchanged.

The IR spectra of the etched samples resemble those of the parent samples (Figure S1). In the region between 3000 and 4000 cm^{-1} , in which silanol vibrational bands are typically observed, just a very slight band centered at 3730 cm^{-1} can be observed for both parent and hierarchical samples. This finding indicates the presence of little silanols in the parent samples and that the NH_4F treatment does not create a significant amount of silanol defects upon hierarchization.

Catalytic tests

The oxidation of sulfur containing compounds by catalytic oxidation is a sound alternative for the ultra-deep desulfurization of fuels.^[34] Such sulfoxidation reactions have further been claimed to present a major interest in the production of fine chemicals.^[35]

The catalytic performance of the parent TS-1 and etched samples was compared in the mild oxidation of MPS with hydrogen peroxide (Scheme 1). Figure 6 and Figure S2 present the typical kinetic profiles of the MPS oxidation for the parent and etched samples.^[36] The oxidation results in the formation of a sulfoxide (MPSO) and a sulfone (MPSO₂). Productivity at 30 min of the MPS conversion is importantly impacted though

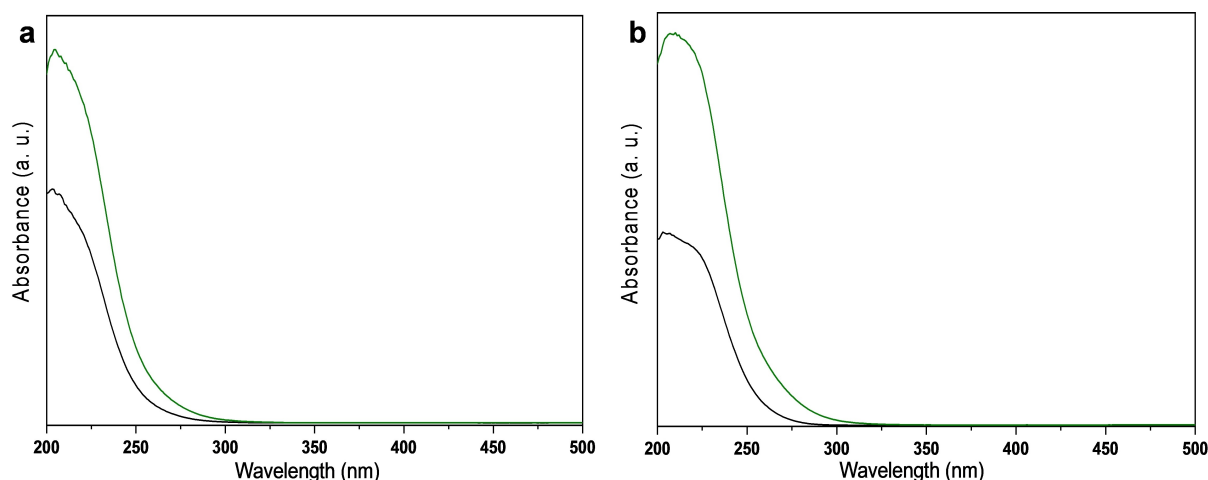


Figure 4. DR-UV-Vis of parent samples (black) and etched samples (green) for TS-1A (a) and TS-1B (b).

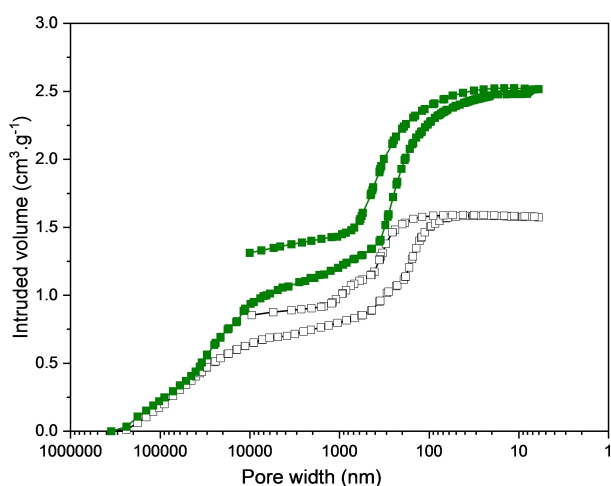
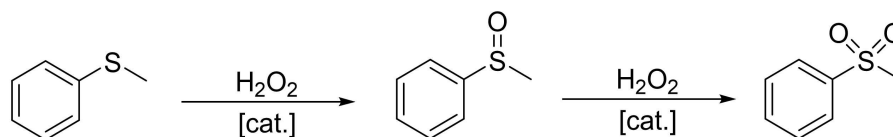


Figure 5. Mercury intrusion and extrusion on TS-1A (black, empty symbols) and TS-1AH (green, full symbols).

etching for the larger zeolite crystals and is 0.68 and 0.93 $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ for TS-1A and TS-1AH, respectively (Table 2). As far as the smaller crystals are concerned productivity is higher for both the parent and the etched samples (for which 100% is achieved at 30 min). It is to note that a MPS conversion of 17.4% was observed in a blank test, which is in agreement with the result found in the literature.^[37]

The initial velocity was found to be a function of the CCS and increases almost linearly with decreasing CCS until reaching a plateau for CCS values of smaller than 100 nm (Figure 6b), this result is in good agreement with those found in the literature.^[3] Hence, it also indicates that the reaction is no longer diffusion limited for materials featuring low CCS values and suggests that the hierarchization of larger crystals has a similar impact as the downsizing of the crystal size.

The CCS further impacts the selectivity of the reaction. As can be observed for the variation of the $\text{MPSO}_2/\text{MPSO}$ ratio at 90% MPS conversion (Table 2). $\text{MPSO}_2/\text{MPSO}$ ratio is highest for the samples featuring larger zeolite crystals (TS-1A) and smallest for the hierarchical nano-crystals (TS-1BH) and amounts to 1.29



Scheme 1. Catalytic sulfoxidation of MPS.

Table 2. The catalytic properties of the parent and treated TS-1.

Sample	$V_{\text{init}}^{\text{[a]}}$ [$\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	$P_{30}^{\text{[b]}}$ [$\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	$\text{MPSO}_2/\text{MPSO}$ [at 90% conv.]
TS-1A	0.92	0.68	1.29
TS-1AH	1.4	0.93	1.01
TS-1B	1.55	0.97	1.15
TS-1BH	1.65	1	0.71

[a] Initial velocity; [b] Productivity at 30 minutes reaction.

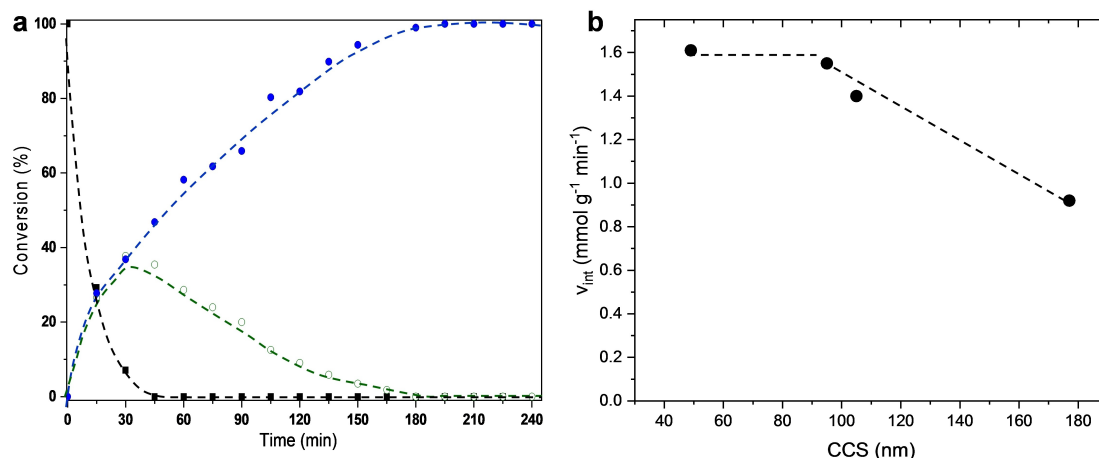


Figure 6. (a) Conversion of MPS (black squares) into MPSO (green empty circles) and MPSO₂ (blue full circles) as a function of time for TS-1AH. (b) Initial velocity (v_{int}) as a function of the Coherent Crystal Size (CCS).

and 0.71, respectively. This indicates that the longer diffusion path length in the TS-1A sample favors the secondary reaction towards the sulfone, whilst for materials presenting shorter diffusion path length (TS-1BH) higher conversion into the mono-oxidized product is achieved, which rapidly diffuses out of micropores. This fosters the observation reported by Martausova et al.^[38] who reported a lower MPSO₂ selectivity for TS-1 based materials presenting a higher mesopore volume.

Conclusion

TS-1 materials with different crystal sizes could be achieved through adjusting the SiO₂/TPAOH ratio during synthesis. A higher ratio favors the synthesis of smaller crystals with otherwise similar properties as the larger crystals. The impact of a post-synthetic NH₄F treatment on the parent materials was investigated as far as textural and catalytic properties were concerned. The etching process allowed to increase mesopore volume through the generation of larger mesopores. For smaller zeolite crystals the development of more defined mesopores within the crystals was observed. The etching process allowed to maintain Si/Ti ratios, indicating similar chemical properties of parent and etched samples. Both crystal size and hierarchization have shown to importantly impact the catalytic properties in the sulfoxidation of MPS. Initial velocity increased linearly with decreasing CCS until reaching a plateau at 100 nm. Indicating that for TS-1 based materials with CCS smaller than 100 nm the reaction is no longer diffusion limited. The textural properties furthermore play an important role on the catalyst selectivity. For TS-1 with larger CCS higher selectivity towards the di-oxidized product was observed, which indicates the higher degree of secondary reactions for materials featuring longer diffusion path lengths.

Experimental section

Materials

Tetraethylorthosilicate (TEOS, Acro organics, 98%), Titanium butoxide (TBOT Sigma–Aldrich, 97%), tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH Sigma–Aldrich, 40%), ammonium fluoride (Sigma–Aldrich, > 98%), acetonitrile (Sigma–Aldrich, > 99.9%), toluene (Fisher Chemical, > 99%), methyl-phenyl sulfide (MPS, Sigma–Aldrich, > 99%) and H₂O₂ (Sigma–Aldrich, 30% in water) were used as received.

Synthesis of parent TS-1 materials

TS-1 materials with two different particle size were synthesized using an adapted procedure from van der Pol et al.^[29] In a typical procedure, TEOS and TBOT were stirred at 308 K for 2 h in a 250 ml flat-bottomed flask. The mixture was thereafter placed in an ice bath for 15 min and TPAOH was added dropwise under vigorous stirring and kept at this temperature for 90 minutes. The mixture was then heated at 353 K for 4 h until complete evaporation of ethanol. Finally, the pH of the gel was adjusted to 12.2 by adding deionized water. The molar ratio of the synthesis gel was 1TEOS:0.01TBOT:xTPAOH:H₂O, with x=0.40 and 0.26 for TS-1A and TS-1B, respectively. The gel was then transferred into a Teflon stainless steel autoclave and crystallized at 443 K for 48 h under rotation (120 rpm). The synthesized materials were recovered by centrifugation, washed to neutral pH, dried at 80 °C overnight, and finally calcined at 550 °C for 6 hours under air using a heating rate (1 °C min⁻¹).

NH₄F treatment

0.5 g of TS-1A or TS-1B were added to 10 g of a 40 wt% aqueous NH₄F solution at 50 °C under stirring during 90 minutes in a closed vessel. After filtration and washing with deionized water (four times), the recovered solids were dried at 80 °C overnight, and then calcined at 550 °C for 4 h under air (1 °C min⁻¹). The resulting samples were named TS-1AH and TS-1BH.

Characterization

X-ray powder diffraction patterns were recorded on a PANalytical EMPYREAN X-ray diffractometer (operating at 45 Kv–40 mA), using CuK α radiation (1.54059 Å), with a scanning rate 0.008° min⁻¹. Coherent crystal size (CCS) was calculated using Williamson-Hall analysis by using equation 1.^[30]

$$\cos \theta \beta_T = \frac{K\lambda}{CCS} + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

DRUV-Vis spectra were collected from 200 to 800 nm using a UV-Visible-PIR Cary 5000 Varian – Agilent with BaSO₄ as a reference. Nitrogen physisorption isotherms were measured on a Micrometrics 3Flex instrument at 77 K. Prior to the analysis, all samples were degassed at 623 K for 10 h. The specific surface areas (S_{BET}) was calculated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation on the linear zone of the BET plot using Rouquerol criterion.^[31] Microporous volume was determined from t -plot using the reference described by Batonneau-Gener et al.^[32] The total pore volume was taken at $P/P_0=0.96$, the mesopore volume was estimated from the difference of the total and micropore volume. Mercury porosimetry analysis was performed using a Micromeritics AUTOPORE IV 9500. The elemental composition of materials was determined by the use of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES), using a Perkin Elmer Optima 2000DV instrument. Transmission Electron Microscopy (TEM) images were recorded on a JEOL 2100 instrument (operating at 200 kV with a LaB₆ source and equipped with a Gatan Ultra scan camera).

Catalytic tests

In a 50 mL three-necked round-bottom flask immersed in an oil bath under strong stirring (1000 rpm) at 60 °C a solution of 1.5 mmol MPS, 15 mL acetonitrile and 1.5 mmol toluene (used as internal standard) was prepared. 3 mmol H₂O₂ (30%) was added and immediately thereafter 50 mg of activated catalyst was dispersed in the mixture. The blank test was performed under the same operating conditions but without the addition of a catalyst. The reaction was followed through sampling of the reaction and analyzed using an Agilent 7820 A gas chromatograph equipped with a DB-5 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) capillary column and FID detector. The conversion, productivity (P) and initial velocity were calculated using equations 2, 3 and 4, respectively.

$$\text{Conv. (MPS)} = \frac{n_0(\text{MPS}) - n_t(\text{MPS})}{n_0(\text{MPS})} 100 \quad (2)$$

$$P_t = \frac{n_t(\text{MPS}) \text{ Conv. (MPS)}}{t m} 0.01 \quad (3)$$

$$v_{int} = a \frac{n_0(\text{MPS})}{m} 0.01 \quad (4)$$

Where t , m , and n represent the time (min), used catalyst mass (g) and moles products or reactants respectively. a represents the slope of the variation of the MPS conversion as a function of time taken between 0 and 15 minutes.

Supporting Information

Kinetic profiles of MPS conversion for TS-1A, TS-1B and TS-1BH are available as supporting information.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from the European Union (ERDF) and “Région Nouvelle Aquitaine”. The authors further acknowledge financial support from PHC TASSILI program #43773VB.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

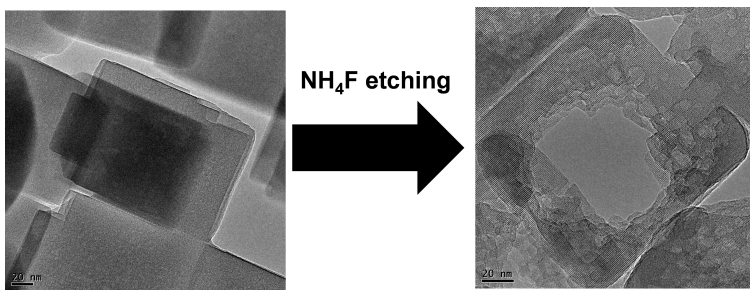
Keywords: zeolites · hierarchical · titanosilicate · TS-1 · desulfurization · oxidation · ammonium fluoride

- [1] J. Perez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groene, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530.
- [2] M. Hartmann, A. G. Machoke, W. Schwieger, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3313.
- [3] G. Bellussi, R. Millini, in *Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials* (Eds. J. Pérez Pariente, M. Sánchez-Sánchez), Springer, **2017**, pp. 1–52.
- [4] C. S. Cundy, J. O. Forrest, R. J. Plasted, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 143.
- [5] G. Froment, *J. Catal.* **1990**, *124*, 39.
- [6] S. Mintova, J. Grand, V. Valtchev, *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 183.
- [7] M. V. Opanasenko, W. J. Roth, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2467.
- [8] A. Sachse, J. García-Martínez, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3827.
- [9] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 67.
- [10] A. Feliczak-Guzik, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *259*, 33.
- [11] Z. Qin, M. Georgian, J. P. Gilson, M. Jaber, K. Bozhilov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 15273.
- [12] Z. Qin, L. Pinar, M. A. Bengehalem, T. J. Daou, G. Melinte, O. Ersen, S. Asahina, J.-P. Gilson, V. Valtchev, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4639.
- [13] L. Nemeth, S. R. Bare, *Adv. Catal.* **2014**, *57*, 1.
- [14] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US Patent No. 4,410,501, **1983**.
- [15] U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri, M. G. Clerici, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *55*, 33.
- [16] J. Vernimmen, M. Guidotti, J. Silvestre-Albero, E. O. Jardim, M. Mertens, O. I. Tendeloo, R. Psaro, F. Rodriguez-Reinoso, V. Meynen, P. Cool, *Langmuir* **2011**, *27*, 3618.
- [17] P. Wu, H. Xu, L. Xu, Y. Liu, M. He, in *MWW-Type Titanosilicate*, Springer, **2013**, pp. 9–34.
- [18] A. Sachse, V. Hulea, K. L. Kostov, N. Marcotte, M. Yu Boltoeva, E. Belamie, B. Alonso, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10648.
- [19] J. Přeč, R. E. Morris, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2775.
- [20] Y. Wang, M. Lin, A. Tuel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *102*, 80.
- [21] S. T. Tsai, P.-Y. Chao, T.-C. Tsai, I. Wang, X. Liu, X.-W. Guo, *Catal. Today* **2009**, *148*, 174.
- [22] X. F. Zhang, J. Yao, X. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *247*, 16.
- [23] G. Lv, F. Wang, X. Zhang, B. P. Binks, *Langmuir* **2018**, *34*, 302.

- [24] A. Silvestre-Albero, A. Grau-Atienza, E. Serrano, J. García-Martínez, J. Silvestre-Albero, *Catal. Commun.* **2014**, *44*, 35.
- [25] J. Tekla, K. A. Tarach, Z. Olejniczak, V. Girman, K. Góra-Marek, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *233*, 16.
- [26] P. Y. Chao, S.-T. Tsai, T.-C. Tsai, J. Mao, X.-W. Guo, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 185.
- [27] R. Bai, Y. Song, R. Bai, J. Yu, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2001095.
- [28] S. Du, X. Chen, Q. Sun, N. Wang, M. Jia, V. Valtchev, J. Yu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3580.
- [29] A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal. A* **1992**, *92*, 113.
- [30] N. Linares, A. Sachse, E. Serrano, A. Grau-Atienza, E. D. O. Jardim, J. Silvestre-Albero, M. A. L. Cordeiro, F. Fauth, G. Beobide, O. Castillo, J. García-Martínez, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8971.
- [31] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *170*, 49.
- [32] I. Batonneau-Gener, A. Sachse, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4235.
- [33] J. Su, G. Xiong, J. Zhou, W. Liu, D. Zhou, G. Wang, X. Wang H Guo, *J. Catal.* **2012**, *288*, 1.
- [34] A. Sachse, V. Hulea, K. L. Kostov, E. Belamie, B. Alonso, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 415.
- [35] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F. M. Al-Shahrani, A. A. Hajji, O. R. Koseoglu, *Catal. Rev.* **2011**, *53*, 199.
- [36] R. A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *59*, 33.
- [37] Z. Kang, G. Fang, Q. Ke, J. Hu, T. Tang, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2191.
- [38] I. Martausov, D. Spustova, D. Cvejn, A. Martaus, Z. Lacny, J. Prech, *Catal. Today* **2019**, *324*, 144.

Manuscript received: May 19, 2022
 Revised manuscript received: August 15, 2022
 Version of record online: ■■■, ■■■■

RESEARCH ARTICLE



Ammonium fluoride etching of TS-1 allows for the unbiased leaching of Si and Ti and to the generation of large

mesopores that efficiently allow to reduce the diffusion path length in catalysis.

*T. Akkal, Prof. Dr. A. Soualah, S. Morisset, J. Rousseau, Dr. N. Chaouati, Dr. A. Sachse**

1 – 8

Hierarchical TS-1 Through Ammonium Fluoride Etching



CHEM**NANO**MAT

Supporting Information

Hierarchical TS-1 Through Ammonium Fluoride Etching

Thilali Akkal, Ahcène Soualah, Sophie Morisset, Julie Rousseau, Nourrdine Chaouati, and Alexander Sachse*

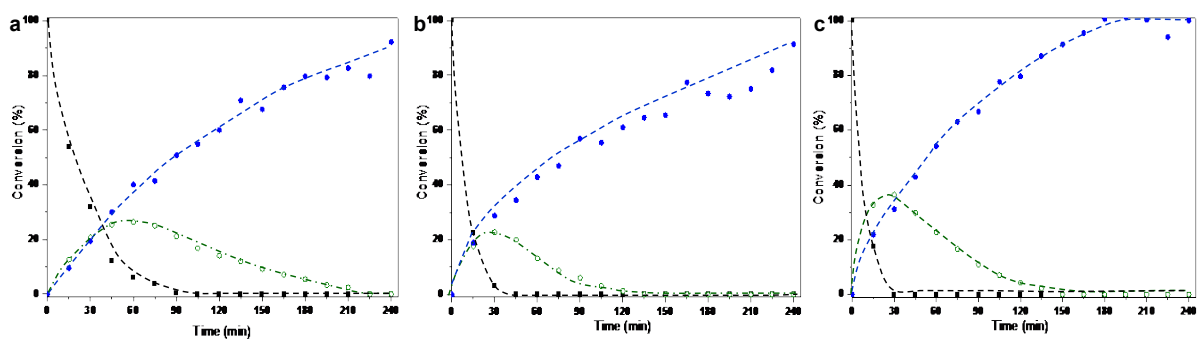


Figure S1. Conversion of MPS (black squares) into MPSO (green empty circles) and MPSO₂ (blue full circles) as a function of time for TS1A (a), for TS1B (b) and for TS1BH (c).

Résumé

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la modification des zéolithes de type titanosilicates et l'étude de l'impact des traitements de la hiérarchisation sur leurs propriétés structurales, texturales et catalytiques. À cet effet, il a été révélé que des matériaux de TS-1 de taille nanométrique (inférieure à 100 nm) peuvent être facilement obtenus en ajustant le rapport TPAOH/TEOS au cours de la synthèse. Un rapport plus réduit favorise la synthèse des cristaux plus petits avec des propriétés catalytiques exceptionnelles. Par ailleurs, la gravure au NH_4F génère des mésopores plus grands et réduit la taille des cristaux, sans altérer le rapport Si/Ti. D'autre part, la hiérarchisation de la zéolithe Ti-MWW a donné des résultats prometteurs, particulièrement en présence des molécules de l'agent structurant qui agissent comme protecteur, limitant l'effet destructif des agents de la hiérarchisation. En outre, ces traitements se sont révélés efficaces pour éliminer les débris de zéolithe issus de la synthèse et réduire fortement la teneur en Ti(VI) extra-réseau, ce qui a considérablement amélioré les propriétés texturales et catalytiques de la zéolithe. Ouvrant ainsi la voie à une meilleure hiérarchisation de la Ti-MWW.

Une nouvelle stratégie innovante de la hiérarchisation a également été développée : le traitement alcalin assisté par tensioactif « CTAB ». Cette méthode s'est révélée particulièrement efficace, permettant de créer une mésoporosité intracrystalline élevée tout en préservant les propriétés structurales du matériau. Ce traitement a permis de développer un matériau hautement mésoporeux, comportant des mésopores de taille homogène d'environ 3 nm et d'augmenter significativement la surface mésoporeuse.

Mots clés : Zéolithes, titanosilicates, TS-1, Ti-MWW, hiérarchisation.

Abstract

This thesis focuses on the synthesis and modification of titanosilicate-type zeolites and investigates the impact of hierarchical treatments on their structural, textural, and catalytic properties. It was found that nanometric TS-1 materials (less than 100 nm) can be easily obtained by adjusting the TPAOH/TEOS ratio during synthesis. A lower ratio promotes the formation of smaller crystals with exceptional catalytic properties. Furthermore, NH_4F etching generates larger mesopores and reduces the coherent crystal size (CCS) without altering the Si/Ti ratio.

Additionally, the hierarchization of Ti-MWW zeolite showed promising results, particularly in the presence of the structure directing agent molecules that acts as protectors, limiting the destructive effects of the hierarchical treatments.

Moreover, these treatments proved effective in removing zeolite debris and significantly reducing the extra-framework Ti (VI) content, thus considerably improved the textural and catalytic properties of the zeolite. This opened up the possibility of better hierarchization of Ti-MWW zeolite.

An innovative hierarchical strategy was also developed, the surfactant-assisted alkaline treatment. This method demonstrated remarkable efficiency, creating a high intracrystalline mesoporosity while preserving the material structural properties. This treatment generates a highly mesoporous material with uniform mesopores of approximately 3 nm and significantly increases the external surface area.

Key words: Zeolites, titanosilicates, TS-1, Ti-MWW and hierarchization

ملخص

تركز هذه الأطروحة على تخليق وتعديل زيوليت نوع تيتانو-سيليكات ودراسة تأثير عمليات التهيكل على خصائصها البنوية، الملمسية والتحفيزية. في هذا السياق، تبين أنه يمكن الحصول بسهولة على TS-1 ذات الحجم النانومتري (أقل من 100 نانومتر) من خلال ضبط نسبة TPAOH/TEOS أثناء عملية التحضير. كما أن تقليل هذه النسبة يعزز تكوين البلورات الصغيرة ذات الخصائص التحفيزية الاستثنائية. بالإضافة إلى ذلك، يؤدي النقش بـ NH_4F إلى توليد مسامات أكبر ويقلل الحجم البلوري، دون تغيير نسبة Si/Ti.

أظهرت المعالجة الهيكلية للزيوليت Ti-MWW عن نتائج واعدة بفضل الدور الحامي للجزيئات الموجهة للهيكل الموجودة داخل الزيوليت، مما يقلل من تأثير المعالجات الهيكلية. كما أثبتت المعالجات التي طبقت على السلائف الصفاتحية فعالية عالية، حيث أزلت بشكل أساسي المخلفات الناتجة عن التحضير وأزلت جزئيًا أو كليًا الأنواع خارج الشبكة Ti(VI) مما أدى إلى تحسين كبير في الخصائص التركيبية والتحفيزية للزيوليت، ممهدة بذلك الطريق لتحقيق هيكل أفضل ل-Ti-MWW.

تم أيضًا تطوير استراتيجية جديدة ومبتكرة للهيمية: المعالجة القاعدية المدعمة بعامل خافض للتوتر السطحي. أثبتت هذه الطريقة كفاءتها العالية، حيث سمحت بإنشاء مسامية متوسطة داخل البلورات مع الحفاظ على الخصائص البنوية للزيوليت. وقد أسفرت هذه المعالجة عن تطوير مادة عالية المسامية، تحتوي على مسام متوسطة ذات حجم متجانس يبلغ حوالي 3 نانومتر، مع زيادة كبيرة في المساحة السطحية الخارجية دون أي تغييرات ملحوظة في حجم المسام الدقيقة أو في نمط المخطط الحيود للأشعة السينية.

الكلمات المفتاحية: الزيوليت، التيتانو-سيليكات، TS-1، Ti-MWW والمعالجة الهيكلية.