

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons inséré par substitution isomorphe dans des charpentes aluminophosphates trois éléments à savoir, le fer, le cobalt et l'étain.

Deux structures différentes MeAPO_4 -5 et MeAPO_4 -11 ont été synthétisées par voie hydrothermal en milieu conventionnel et différentes techniques de caractérisation ont permis d'étudier les propriétés texturales et structurales des solides obtenus.

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis de vérifier que les structures MeAPO_4 -5 et MeAPO_4 -11 ont bien été obtenues en employant les méthode de synthèse hydrothermales en milieux conventionnels et que la pureté de ces structures dépend de l'élément métallique inséré. Les structure FAPO_4 -5 et FAPO_4 -11 contiennent des phases impures non définies avec des tailles de grains permettant d'être détectés par diffraction X. De plus, il a été montré que la présence d'éléments métalliques semble avoir une influence sur les paramètres de mailles, le volume de la maille cristalline et sur la taille des cristaux des structures AFI et AEL.

Par microscopie électronique à balayage nous avons pu vérifier que les solides synthétisés présentent une bonne cristallinité, que la cristallisation des différents solides est hétérogène et que la morphologie cristalline semble être influencée par l'insertion des éléments métalliques.

Par ailleurs, il a été montré par MEB que la calcination mène à une modification de morphologie pour les solides CoAPO_4 -5, AlPO_4 -11, CoAPO_4 -11, FAPO_4 -11 et SnAPO_4 -11.

Pour les structure FAPO_4 -5 et FAPO_4 -11 la présence des phases supplémentaires détectées par diffraction X est bien confirmée sur les micrographie obtenues. L'analyse EDX effectuée sur un grain de ces phases montre qu'il s'agit d'un ferro-aluminophosphate riche en fer.

L'étude texturale des solides par BET a permis de montrer que les structures obtenues sont bien microporeuses et que l'insertion des métaux Co, Fe et Sn modifie les propriétés texturales des aluminophosphates. De plus il a été noté que le solide FAPO_4 -5 présente une

surface externe négligeable, ce qui indique une texture purement microporeuse. Ceci nous mène à penser que les phases impures présentes sont également microporeuses.

Par thermodésorption de l'ammoniac nous avons vérifié que les structures préparées présentent des propriétés acides traduites par la présence d'un pic de désorption de l'ammoniac à des températures assez basses montrant la faible force d'acidité et que les meilleurs taux d'acidités de surface ont été obtenus dans les structures dopées au cobalt.

La stabilité thermique des solides synthétisés a été vérifiée par analyse thermogravimétrique.

La texture microporeuse et l'acidité de surface des solides font de ces matériaux de bons candidats pour servir de catalyseur dans diverses réactions. Une étude détaillée sur la réactivité des MeAPOs synthétisés dans la réaction d'alkylation, par le chlorure de benzyle (ClBz), du benzène et du benzène (Bz) substitué a été effectuée. De cette étude il ressort que :

- ✓ Les structures AlPO-5 et AlPO-11 n'ont aucun effet sur la réactivité de cette réaction.
- ✓ La comparaison des performances des différentes structures MeAPOs étudiées montre que le FAPO-5 présente la meilleure activité et la meilleure sélectivité en diphényle méthane.
- ✓ La sélectivité en diphényle méthane peut être diminuée en diminuant le rapport molaire Bz/ClBz. La formation du polybenzyle benzène est favorisée dans ce cas.
- ✓ L'activité des catalyseurs augmente en augmentant la température de réaction mais en contre partie, la sélectivité diminue.
- ✓ La réaction suit un mécanisme redox. Ce dernier est assuré par la réduction et la réoxydation du métal présent dans la structure AlPO et montre une grande indépendance aux effets électroniques et stériques. Nos catalyseurs sont donc aussi performants avec des substrats de faibles réactivités.
- ✓ Les catalyseurs peuvent être utilisés plusieurs fois dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle sans être régénérés et sans pertes importantes de leurs propriétés catalytiques.

Ces résultats nous ont incité à essayer de connaître plus de détails sur les structures synthétisées, à savoir, l'environnement du métal dans la structure, les phases dans lesquelles il pourrait se trouver, sa coordination, les sites qu'il occupe dans la charpente et l'éventuelle existence d'espèces superparamagnétiques dans le cas des structures FAPOs. Ceci a rendu nécessaire l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer des deux isotopes ^{57}Fe et ^{119}Sn et une analyse RPE pour les structures au cobalt. Ces études nous ont permis de vérifier que les

métaux sont bien insérés dans la charpente substituant l'aluminium. L'étain s'est avéré occuper un site de phosphore également.

De ces résultats nous pouvons déduire que la réactivité catalytique des solides est liée essentiellement à la quantité du métal inséré et à la position qu'il occupe. Parmi les matériaux synthétisés, les solides FAPOs sont les plus riches en élément métallique. De plus, il s'est avéré que la majeure partie du fer inséré est localisée à la surface des pores, ce qui met les ions Fe^{3+} en contact direct avec les réactifs. Par ailleurs, les phases impures riches en fer présentes dans ces structures sont de texture microporeuses ce qui nous mène à penser qu'elles ne pourraient avoir qu'une bonne influence sur la réactivité catalytique des FAPOs obtenus pour cette réaction. Tous ces facteurs expliquent la très bonne réactivité et sélectivité des structures FAPO_{4-5} et FAPO_{4-11} par rapport aux autres solides synthétisés.

Ce travail est très loin d'arriver à son terme. Les synthèses effectuées ne concernent que deux phases aluminophosphates et trois éléments métalliques, il serait donc intéressant de tenter de préparer d'autres nouvelles structures MeAPO_{4-n} à différentes tailles de pore et différentes quantités de métal de substitution, servant de catalyseurs multifonctionnels.

Parmi les structures obtenues, nous avons réussi à obtenir la structure SnAPO_{4-5} , rarement évoquée dans la littérature, et une nouvelle structure SnAPO_{4-11} . Les propriétés texturales et structurales de ces deux solides ont été étudiées en détail dans ce travail mais les propriétés physiques restent un domaine intéressant à explorer pour ces matériaux.

Dans ce travail, nous avons aussi pu ressortir l'importance de la spectroscopie par résonance gamma nucléaire et par résonance paramagnétique électronique dans l'étude des catalyseurs solides. Ces deux techniques de pointe s'avèrent d'une importance primordiale pour la localisation des sites actifs dans les catalyseurs permettant ainsi, d'expliquer la réactivité d'un solide par rapport à un autre. Ces deux techniques offrent également la possibilité de faire un suivi de la structure des catalyseurs lors d'une réaction catalytique. Une étude in situ, par spectroscopie Mössbauer, de la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle est une de nos plus importantes perspectives.

Les solides préparés n'ont été valorisés que pour une réaction de Friedel et Crafts alors que leurs propriétés texturales, structurales, leur acidité et leur stabilité thermique montrent qu'ils pourraient avoir d'autres applications aussi bien dans le domaine de la catalyse (combustion complète du méthane) que dans le domaine de l'environnement ce qui ouvre de nouvelles voies de recherche concernant ces matériaux.