



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR –EL-OUED

FACULTE DE TECHNOLOGIE

Mémoire de Fin d'Etude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de:

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Pétrochimie

Spécialité: Raffinage & Pétrochimie

Présenté par:

Mohammed Bita & Ilyas Louafi

THEME

*Estérification des Acides Gras Catalysée par
Une Nouvelle Zéolithe*

Soutenu le:25/06/2016

Devant le Jury de:

M ^r Boughzel Abdesslem	Président	MAA	U. EL OUED
M ^r Chaabia Nacer	Examineur	MAA	U. EL OUED
M ^r Omar Ben Mya	Encadreur	MCB	U. EL OUED
M ^{elle} Assia Djouadi	Co-Encadreur	Doctorante	U.OUARGLA

2015/2016

« *Dédicaces* »

Nous dédions ce modeste travail

- ✓ *A nos chers parents*
- ✓ *A nos frères et nos sœurs.*
- ✓ *A tous ceux qui nous ont été un soutien moral ou matériel.*

Mohammed & Ilyas

Remerciement

« Remerciements »

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

*Nous remercions notre encadreur docteur **Omar Ben Mya**, pour leurs précieux conseils et pour tous leurs explications qui nous ont éclairé le chemin de la recherche durant toute la période de formation.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre co-encadrante M^{elle} **Assia Jouadi** qui nous ont formé et accompagné tout au long de cette expérience professionnelle avec beaucoup de patience et de pédagogie.*

*Nous tenons à remercier également le chef département de génie des procédés et pétrochimie Mr **Locif Khaled Mohammed Tayeb** et le chef adjoint Mr. **Boughzel Abd essalem** ainsi tous les enseignants pour les efforts qu'ils ont fournis pour notre formation.*

*Nos chaleureux remerciements vont à tout le personnel du laboratoire **VTRS**, le chef **Pr.** Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes que nous aurions pu omettre de citer et qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.*

Sommaire

liste des abreviations	
Liste de Tableau	
Liste de Figure	
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES	
I.1. Les zéolithes 250 ans d’histoire.....	3
I.1.1. Histoire des zéolithes naturelles	3
I.1.2. Histoire des zéolithes synthétiques	4
I.2. Nomenclature des zéolithes.....	5
I.3. Origine des zéolithes.....	5
I.3.1. Zéolithes naturelles	5
I.3.2. Zéolithes synthétiques	6
I.4. Structure et composition.....	6
I.4.1. Formule chimique générale	6
I.4.2 Système poreux	7
I.4.3. Quelques critères	8
I.4.4. Cations de compensation	9
I.5. Propriétés et caractéristiques principales	9
I. 5. 1. Propriétés chimiques et mécaniques	9
I.5.2. Porosité	10
1.5.3. Sites acides et sites bases	10
1.5.4. Acido – basicité	10
I.6. Classification des zéolithes	11
I.6.1 Selon la taille des pores	11

I.6.2 Selon la teneur en silicate	12
I.7. Représentation de la zéolithe étudiée	13
I.7.1. Description structurale :	13
I.7.2. Le mécanisme de formation de la MFI (ZSM-5).....	14

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

II.1. Principe de la synthèse des zéolithes	18
II .2. Synthèse par voie hydrothermale des zéolithes	18
II. 3. Processus de la zéolithisation	18
1.1. II.3.1. La super saturation de la solution	19
1.2. II. 3. 2. La nucléation	19
II.3.2.1 <i>Nucléation à partir de la solution</i>	19
II. 3. 2. 2. <i>Nucléation à partir du gel</i>	20
1.3. II. 3. 3. La croissance des cristaux	20
II. 4. Mécanismes de formation des zéolithes	20
II. 4. 1. Premier (1 ^{er}) mécanisme	20
II. 4. 2. Deuxième (2 ^{ème}) mécanisme	21
II. 5. Schéma de la synthèse des zéolithes	22
II. 6. Facteurs influençant sur la synthèse des zéolithes	23

II. 6. 1. La nature des réactifs et la composition du mélange	23
II. 6. 2. L'influence de pH (Rôle de l'agent minéralisant)	24
II. 6. 3. La nature et le rôle des agents structurants	24
II. 6.4 Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes	26
II. 6. 5. Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes	26
II. 6. 6. Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes	26
II. 6. 7. Rôle de l'hétéro élément	27
II. 6. 8. La durée de synthèse	27
II.7. Techniques de caractérisation	28
II.7.1. Diffraction de rayons X sur poudres.....	28
II.7.1.1. Principe de la method.....	28
II.7.1.2. Appareil utilisé	29
II. 7.1.3. Méthode de Rietveld.....	29
II.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	31
II.7.2.1. Principe de la spectroscopie IR	31

CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5

III. 1. Introduction	33
III. 2. Les acides gras	34
III. 2.1. Définitions	34
III. 2.2. Les propriétés physiques des acides gras	35
III. 3. Estérification des acides gras	35
III. 4. Activité catalytique	38
III. 5. Test de catalyseur de l'huile de faible qualité	40

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITHE ZSM-5

IV.1. Synthèse des poudres de zéolithe ZSM-5.....	41
IV.1.1. Réactifs	41
IV.1.2. Protocole de synthèse	41
IV. 2. Caractérisation des poudres	46
IV. 2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	46
IV. 2.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IR-TF).....	48

CHAPITRE V : REACTION D'ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS CATALYSEE PAR LA ZEOLITHE ZSM-5

V.1.Introduction	50
V.2. Réactif	50
V.3. Protocole de travail	50
.3.1: Estérification d'acide gras libre (acide oléique) catalyse par acide sulfurique.....	50
V. 3. 2. Estérification de l'acide oléique catalysée par la zéolithe synthétisée	53
V.4. La Comparaison entre les pouvoirs catalytique des catalyseurs H ₂ SO ₄ et ZSM-5.....	54
V.5.Conclusion	55

Liste des figures :

Chapire I

Figure I.1 : (A) Représentation des tétraèdres formant la structure poreuse des zéolithes, (B) exemple d'une structure poreuse formée par ces tétraèdres7

Figure I.2 : Comparaison de tailles des pores de différentes structures zéolithiques...8

Figure I.3 : Différentes représentations d'un tétraèdre TO₄ et de l'angle T-O-T.....9

Figure I.4 : Structures de quelques zéolithes de différentes familles selon leur taille de pores, A)-zéolithe LTA à petits pores, B)- zéolithe BEA à pores intermédiaires, C)- zéolithe MOR à large spores12

Figure I.5 : Illustration de la reconstruction de la zéolithe de structure MFI à taille de pore intermédiaire (5Å) par enchaînements des SBU ; chaque sommet de la SBU représente un tétraèdre MO₄12

Figure I.6 : Nature des précurseurs nanométriques présents en solution et proposition du mécanisme 1 de formation de la silicalite selon Martens *et. al*15

Figure I.7 : schématisation du mécanisme 2 de formation de la zéolithe MFI, synthèse des mécanismes décrits dans les travaux; PP = particules primaires siliciques amorphes ; PI = particules intermédiaires en réarrangement structural tendant vers la topologie de la MFI.....15

Chapire II

Figure II.1 : Mécanismes de formation des zéolithes.....22

Figure II.2 : Schéma mettant en évidence les différents constituants du milieu réactionnel et les différentes étapes ayant lieu lors d'une synthèse zéolithique.....22

Figure II.3: (A) Organisation des espèces alumino-siliciques autour des agents structurants organique, image montrant la disposition du cation TMA⁺ (tétraméthylammonium) dans la cage sodalite, (B) Schéma représentatif de l'organisation des tétraèdres TO₄ autour du cation (agent structurant inorganique) entouré de sa sphère d'hydratation.....25

Figure II.4 : Influence de la durée de synthèse sur la zéolithe A (LTA). Le premier produit formé est la zéolithe A. Avec une durée de réaction plus longue elle se transforme en sodalite (SOD) puis en phase dense.....	27
Figure II.5: Principe de la loi de Bragg.....	28
Figure II.6 : diffractomètre de type D8 Advance Bruker.....	29
Figure II.7 : Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu (labo VTRS, Univ. El oued).	31

Chapire III

Figure III.1: Processus industriel de production des esters	37
Figure III.2: Effet d'Al-MCM-41 catalyseurs pour la production d'ester estérification.....	38
Figure III.3 : les profils de conversion de l'estérification de l'acide palmitique avec (a) méthanol (b) éthanol et (c) isopropanol.....	40
Figure III.4: Relation de conversion de la FFA et la température de réaction: temps de réaction 1 h et 2 h.....	41

Chapire IV

Figure IV. 1 : Préparation de NaAlO_2	42
Figure IV.2 : La zéolithe en phase de gel.....	42
Figure IV.3 : Papier PH.....	43
Figure IV.4 : Agitation du mélange.....	43
Figure IV.5: Le mélange après une semaine.....	44
Figure IV.6 : Papier PH.....	44
Figure IV.7 : Le produit sec.....	44
Figure IV.8 : Profil type de température utilisé lors d'une calcinations.....	46
Figure IV.9 : Diffractogramme de zéolithe ZSM-5 synthétisée.....	46

Figure IV .10 : Diffractogramme d'une zéolithe ZSM-5	47
Figure IV .11 : Diffractogramme d'une zéolithe ZSM-5.....	47
Figure IV. 12 : Spectre infrarouge de ZSM-5.....	48

Chapire V

Figure V.1: Montage de réaction d'estérification.....	51
Figure V.2: L'échantillon retiré après la réaction d'estérification.....	51
Figure V.3: Lavage d'échantillon.....	52
Figure V.4: Conversion l'acide oléique en oléate de méthyle en fonction du temps..	53
Figure V.5: Séparation des phases.....	53
Figure V.6: Conversion l'acide oléique en oléate de méthyle en fonction du temps..	54
Figure V.7: Conversion l'acide oléique en oléate de méthyle en fonction du temps...	55

Liste des tableaux :

Chapire I

Tableau I-1 : Quelques zéolithes naturelles les plus connues avec leurs années de découverte3

Tableau I-2 : Histoire de quelques zéolithes synthétiques et quelques applications ...4

Tableau I-3 : Representation générale de la composition d'une zéolithe7

Tableau I-4 : classification des zéolithes selon leur teneur en silicate.....13

Chapire II

Tableau II-1 : Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes23

Chapire III

Tableau1 : composition des acides gras.....35

Chapire IV

Tableau IV.1 : Liste des réactifs utilisés dans la synthèse de zéolithe.....41

Tableau IV.2 : comparaison des valeurs de la fréquence d'onde de la zéolithe ZSM-5 synthétisée48

Chapire V

Tableau .V.1 : Liste des réactifs utilisé dans la réaction d'estérification.....50

Tableau V.2: La conversion de l'acide oléique en oléate de méthyle en fonction du temps.....52

TableauV.3: Le taux de conversion en fonction du temps.....54

LISTE DES ABBREVIATIONS

Lexique

DRX	Diffraction des rayons X (X rays diffraction, en anglais)
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
IZA	Association internationale des zéolithes (International zeolite association, en anglais).
FD	Densité de la structure (frameworkdensity, en anglais).
LTA	Zéolithe de type A
MOR	Zéolithe de type (Mordenite)
SBU	Les unités structurales secondaires (Secondary Building Unit)
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy, en anglais)
AGL	Les acides gras libres
FFA	Free Fatty Acid
EDTA	éthyle diaminetetracéditique acide
D6R	Doubles prismes hexagonaux(Double 6-Rings, en anglais)
BEA	Zéolithe de type Bêta
FAU	Zéolithe de type (Faujasite)
SOD	Sodalite
MFI	Zéolithe de structure ZSM-5

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les solides poreux sont depuis longtemps utilisés comme supports catalytiques grâce à leur surface spécifique très élevée. On distingue trois types de matériaux poreux : microporeux, mésoporeux et macroporeux.

Selon la taille de leurs pores et d'après la nomenclature I'UPAC, les zéolithes ont classifiées comme des solides microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.

Les zéolithes, naturelles ou synthétiques, sont des solides cristallisés d'origine minéral généralement de type aluminosilicates relativement stables thermiquement et chimiquement, et dont la géométrie des cavités et canaux est parfaitement régulière.

Si les premières utilisations industrielles des zéolithes étaient sur des matériaux naturels, il s'est vite révélé qu'en jouant sur divers paramètres tels que la composition, la température ou la durée de synthèse, des zéolithes sans équivalent naturel étaient synthétisables en laboratoire.

Les applications dédiées aux zéolithes dépendent fortement de leur composition, de leur type structural (taille et forme des pores) et de diverses autres propriétés spécifiques (nature des cations de compensation...). De ce fait, depuis la première synthèse zéolithique, la recherche de nouvelles structures a toujours été extrêmement souhaitée afin d'élargir le domaine des applications des zéolithes sur le plan industriel.

En particulier, un grand nombre d'applications des zéolithes dépende de la taille des pores. Ainsi, les pores de grandes dimensions sont désirés surtout dans le domaine de l'adsorption et de la séparation pour faciliter la diffusion des molécules à l'intérieur du solide.

La Zéolithe de type ZSM- est l'une des zéolithes à large pores qui possède des propriétés d'adsorption et d'échange ionique remarquables. Elle a connu de larges applications et a été utilisée dans de nombreux procédés industriels.

En terme de tonnage, aujourd'hui la ZSM-5 est la zéolithe la plus utilisée à l'échelle industriel.

Parmi les symptômes majeurs qui affecte le pétrole brut lors de son distillation pour obtenir les produits finaux ce sont les acides gras libres (AGL ou FFA en anglais) qui diminuent la qualité d'huile et par conséquent un rendement minimum dans le terme des produits, Nous avons proposé une solution à ce problème en utilisant les matériaux zéolithes déjà utilisé comme catalyseurs dans le domaine du reformage catalytique pour augmenter l'indice d'octane, c'est l'estérification de ces acides pour les convertir en biodiesel (ester alcoolique).

INTRODUCTION GENERALE

Dans de ce travail, nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de la zéolithe de type ZSM-5 avec un protocole légèrement différent de celui de la littérature en utilisant de silice et d'alumine. Le produit obtenu est caractérisé par la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.

La présent mémoire est structuré en deux parties une partie théorique et une autre expérimentale.

- La première partie (partie théorique) comporte trois chapitres :

Le chapitre 1 : généralités sur les zéolithes en général et sur la zéolithe de type ZSM-5 en particulier.

Le chapitre 2 : présente les méthodes de synthèse des zéolithes, les facteurs déterminant la zéolithisation et les hypothèses de mécanismes de formation de cette dernière formulées dans la littérature, ainsi la description des méthodes de caractérisation les plus utilisées pour caractériser les zéolithes tels que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, en donnant leurs appareillage, principe de fonctionnement et leurs avantages à caractériser les zéolithes.

Le chapitre 3 : en parle dans ce chapitre sur la réaction d'estérification des acides gras catalyse par le zéolithe ZSM-5.

- La deuxième partie (partie expérimentale) comporte deux chapitres :

Le chapitre 1 : indique l'origine des produits chimiques utilisés, le protocole de préparation des échantillons de base et de la synthèse de zéolithe ZSM-5, la description de la méthode de synthèse utilisée, ainsi que la caractérisation du produit obtenu et à la discussion des résultats. Dans un premier temps, la structure zéolithique des produits synthétisés, leur degré de cristallinité et leur pureté seront déterminés par diffraction des rayons X et à analyser leurs groupement fonctionnelle par spectroscopies infrarouge à transformé de Fourier comme méthode d'analyse complémentaire.

Le chapitre2 : Nous allons étudier dans ce chapitre, l'effet du catalyseur ZSM-5 sur la réaction d'estérification comparé avec l'effet de l'acide sulfurique(H_2SO_4) comme catalyseur de la même réaction.

Chapitre I

Généralités sur les zéolithes

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

I.1. Les zéolithes 250 ans d'histoire:

I.1.1. Histoire des zéolithes naturelles :

Le terme de zéolithe est dérivé de deux mots Grecs « zeo » et « lithos » qui signifient « bouillir » et « la pierre » respectivement. Ce terme est originaire du minéralogiste suédois *A. F. Cronstedt* qui a découvert la Stilbite en 1756, il s'agissait alors d'un minéral de silicates. Grâce à sa grande teneur en eau, ce minérale a tendance d'être intumescence et gonflé lorsqu'il est chauffé dans une flamme [1]. *Cronstedt* reconnaît les zéolithes comme une nouvelle classe de minerais constitué d'aluminosilicates hydratés et de terres alcalines [2]. Théoriquement, les possibilités d'avoir différentes nouvelles structures zéolithiques sont infinies [3]; mais il y a environ cinquante de zéolithes naturelles qui ont été identifiés au cours des 200 derniers ans et plus de 150 zéolithes synthétiques ont été synthétisés [4]. Depuis la découverte de la première zéolithe naturelle en 1756, il y a environ 18 types de zéolithes naturelle ont été découverte jusqu'à 1825, sept autres types à la fin du 19ème siècle et presque 25 types au 20ème siècle [5].

On peut représenter l'histoire de quelques zéolithes naturelles les plus connues avec leurs années de découverte dans le tableau I.1 [5] :

Tableau I.1 : Quelques zéolithes naturelles les plus connues avec leurs années de découverte [5].

Zéolithe naturelle	Année de découverte
stilbite	1756
Natrolite	1758
Chabazite	1772
Analcime	1784
Heulandite	1801
Philipsite	1824
Faujasite	1842
Mordenite	1864
Clinoptilolite	1890
Erionite	1890
Ferrierite	1918

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

I.1.2. Histoire des zéolithes synthétiques :

Les premières expériences sur la synthèse de la zéolithe ont commencé au milieu du 19^{ème} siècle, leur objectif était de reproduire les zéolithes naturelles. Mais le problème était à la difficulté de vérifier la structure zéolithique synthétisée due à l'absence des méthodes d'identification, tels que DRX (diffraction des rayons X) [6].

Malgré les propriétés remarquables de quelques zéolithes naturelles ont été reconnues, elles n'ont pas une application industrielle à cause de la rareté de ces zéolithes. Le mérite est dû à Milton (Union Carbide) qui a trouvé au début de 1950 une simple méthode pour la préparation de zéolithes avec une grande capacité d'adsorption. Cette méthode reposait sur l'utilisation de gels d'aluminosilicate alcalins et de basse température de cristallisation (80-150°C) [6]. On peut également regrouper les principaux événements qui ont jalonné l'histoire de quelques zéolithes synthétiques les plus connues et quelques applications dans le tableau I.2 [7] :

Tableau I.2 : Histoire de quelques zéolithes synthétiques et quelques applications [7].

Événement	Année
Synthèse de la zéolithe mordenite et chabazite	1948
Synthèse de la zéolithe A et X	1949
Application de zéolithes au séchage de gaz	1954
Application de zéolithes à la séparation des paraffines	1959
Application de la zéolithe Clinoptilolite à l'échange ionique	1959
Introduction des zéolithes pour le craquage catalytique	1962
Synthèse de la zéolithe beta et ZSM-5	1967
Utilisation de zéolithes dans les détergents	1974
Synthèse de la silicalite	1978
Tamis moléculaire d'aluminophosphate	1982

Bien qu'un très grand nombre de structures zéolithiques soient connues, il y a seulement quelques-unes ont une application commerciale et industrielle: elles sont pour la plupart des zéolithes synthétiques et leurs analogues naturelles [8].

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

Les zéolithes font l'objet d'une intense recherche depuis quelques décennies, en particulier dans l'espoir de découvrir de nouvelles structures susceptibles de trouver une application en catalyse, en adsorption ou en séparation. Si les premières utilisations industrielles des zéolithes étaient sur des matériaux naturels, il s'est vite révélé qu'en jouant sur divers paramètres tels que la composition, la température ou la durée de synthèse, des zéolithes sans équivalent naturel étaient synthétisables en laboratoire [9]. Aujourd'hui, le terme zéolithe ne désigne plus seulement les aluminosilicates, mais plus généralement tout solide microporeux cristallisé à base de silicium et dont une partie du silicium est substitué par un ou plusieurs autres éléments (Ga, B, Ge...) [9].

I.2. Nomenclature des zéolithes:

En accord avec les règles établies en 1978 par l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée), chaque type de charpente zéolithique est désigné par un code de trois lettres majuscules dérivant du nom du minéral, d'un matériau synthétique type [8], ou encore peut être lié au nom de l'équipe de recherche à l'origine de sa découverte [9]. Ainsi la zéolithe dont nous allons synthétiser dans ce travail est le ZSM-5 correspond. Ce minéral a été nommé la ZSM-5 . [10]. Jusqu'à 04 Juillet – 2013 la commission des structures de l'association internationale des zéolithes (IZA) Identifie(213) nomenclature de différentes structures zéolithiques [11]. Des mises à jour régulières peuvent être trouvées sur le site web officiel de l'IZA (<http://www.iza-online.org/>).

I.3. Origine des zéolithes :

I.3.1. Zéolithes naturelles :

Les zéolithes naturelles se forment sur des terrains où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec les eaux souterraines alcalines et aussi dans les couches de dépôts organiques des bassins superficiels [12]. Généralement, cette réaction a une durée de 50 ans à 50.000 ans et une température favorable entre 27 C° et 55 C° avec un pH entre 9 et 10 [22]. Parmi les zéolithes naturelles, une petite dizaine existe dans des gisements suffisamment importants pour être exploités à grande échelle dans des carrières [12].

Les zéolithes naturelles contiennent généralement des impuretés : quartz, minéraux métalliques... (Impuretés variables d'un gisement à l'autre), qui affectent leurs propriétés physico-chimiques. C'est pourquoi, les zéolithes naturelles sont exclues de nombreuses applications industrielles [12].

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

I.3.2. Zéolithes synthétiques :

Les zéolithes de synthèse ont remplacé progressivement les zéolithes naturelles. Ces zéolithes se trouvent principalement sous forme de poudre ou de grains mais d'autres mises en forme sont en cours de développement pour diminuer la perte de charge, augmenter la surface spécifique et développer les réseaux macroporeux [13]. Les zéolithes synthétiques présentent l'avantage d'être très pures et de structure uniforme par rapport leurs analogues naturels et la possibilité de synthétiser des nouvelles structures souhaitables sans équivalent naturel telle que la zéolithe A [14]. Le processus de synthèse des zéolithes, appelé encore **zéolithisation**, correspond à la transformation d'un mélange de composés aluminiques et siliciques, de cations de métaux alcalins, éventuellement de molécules organiques et d'eau en un aluminosilicate cristallin microporeux, via une solution alcaline super-saturée [12].

I.4. Structure et composition:

I.4.1. Formule chimique générale :

Structurellement, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux résultant d'un enchainement régulier tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (où T représente les éléments aluminium, silicium) reliés par des atomes d'oxygène et de formule générale :



Où :

n : représente la valence de cation M,

x+y : le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire,

z : le nombre de molécule d'eau par entité structurale élémentaire,

Et **y/x** le rapport Si/Al qui, dans tous les cas, est supérieur à un [15], puisque deux atomes d'aluminium ne peuvent être voisins directs selon la règle de Loewenstien, donc le nombre d'atomes d'aluminium peut être au maximum égal au nombre d'atomes de silicium [16]. Alors la meilleure description pour représenter la composition d'une zéolithe est comme ayant trois composants, comme c'est illustré dans le tableau **I.3** [17] :

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

Tableau I.3 : Représentation générale de la composition d'une zéolithe [17] :

Composant :	M_x/n	$[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$	zH_2O
Signification :	Un cation	Le squelette	Une phase adsorbée
Expression en anglais :	Extra frame work cations	Frame work	sorbed phase

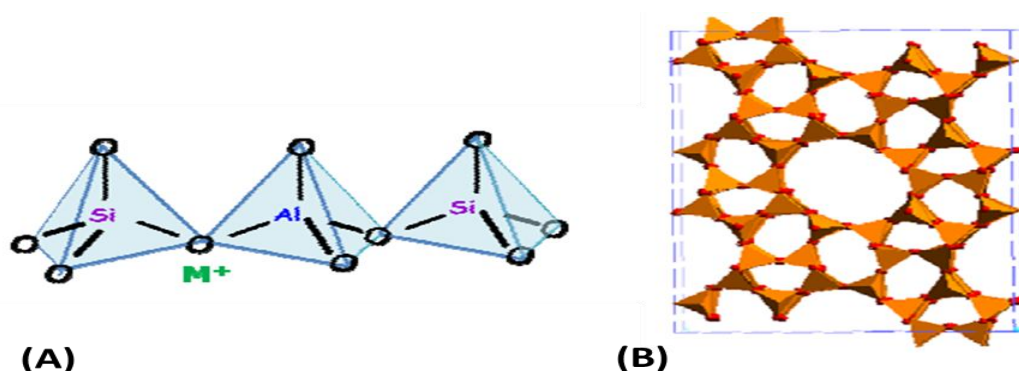


Figure I.1 : (A) Représentation des tétraèdres formant la structure poreuse des zéolithes, (B) exemple d'une structure poreuse formée par ces tétraèdres [18]

I.4.2 Système poreux :

Selon la taille de leurs pores et d'après la nomenclature IUPAC, les zéolithes ont classifiées comme des solides microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm [19]. Cette organisation, dans laquelle les éléments T sont liés par des atomes d'oxygène, génère des micropores. Cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide[9]. Chaque zéolithe possède donc ses propres caractéristiques tridimensionnelles constituées de réseaux de canaux et de cavités de plus ou moins grandes tailles [15].

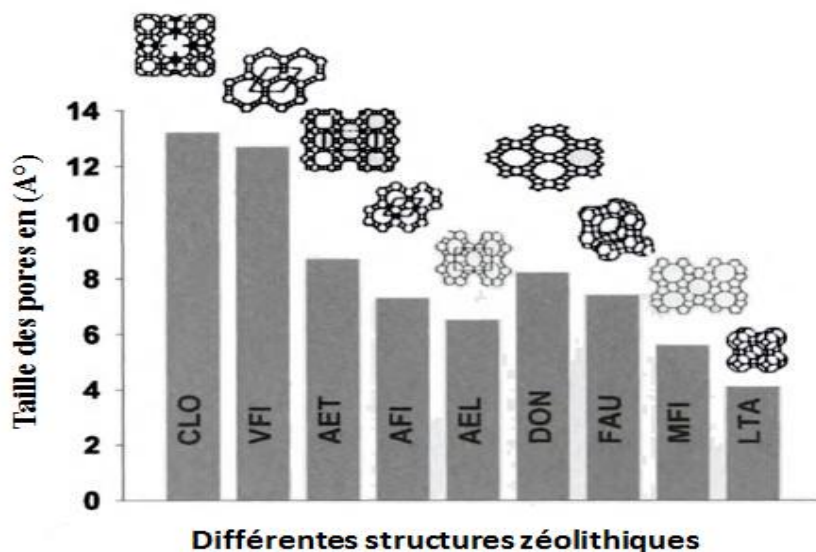


Figure I.2 : Comparaison de tailles des pores de différentes structures zéolithiques [17]

I.4.3. Quelques critères :

Le plus récent **Atlas** des structures zéolithiques (**Atlas of zeoliteframework types**, en anglais) donne un simple critère pour la distinction des zéolithes et les matériaux microporeux cristallisés dont la structure est similaire aux zéolithes de celle de dense tectosilicates, c'est le nombre d'atomes tétraèdres coordonnés par **1000 (Å)³**(angström). Ce nombre est donné par (**FD** «**frameworkdensity**» en anglais) qui signifie la densité de structure [20].

Cette structure est définie généralement par la coordination des tétraèdres **TO₄**, l'angle **T-O-T** ou encore la longueur de la liaison **T-O**[13].

Les tétraèdres **TO₄** sont des tétraèdres quasiment parfait avec un angle **O-T-O** très proche de la valeur idéal (**109° 28'**). De faibles variations de cet angle sont possibles, mais peu fréquentes. En revanche, l'angle **T-O-T** est souvent entre **140°** et **165°** généralement cette angle a pour valeur moyenne **145°**. Mais aussi il peut varier environ entre **130°** et **180°** [17].

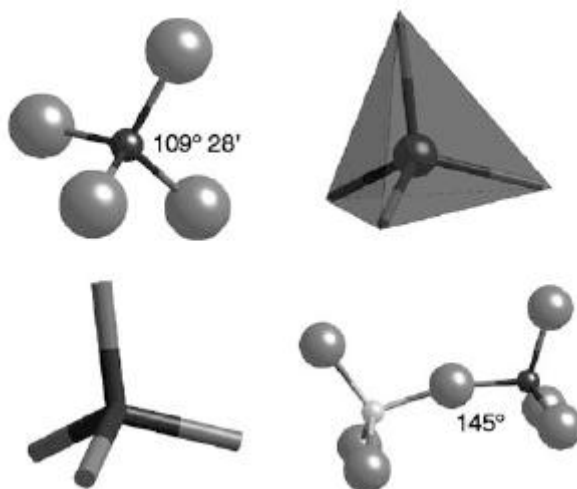


Figure I.3 : Différentes représentations d'un tétraèdre TO4 et de l'angle T-O-T [17].

I.4.4. Cations de compensation :

Les atomes d'aluminium présents dans une zéolithe vont, de par leur valence, générer une charge au sein de la structure. En effet, l'aluminium ayant un degré d'oxydation **+III**, sa substitution à des atomes de silicium (degré d'oxydation **+IV**) crée un déficit de charges. Par rapport à une zéolithe purement silicique et électriquement neutre, un matériau de type aluminosilicate sera donc chargé globalement négativement. Ce déficit de charges positives est à l'origine de la présence de cations de compensation dans la zéolithe : cations alcalins (Na^+ , K^+ ...) ou métaux (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...)[9].

I.5. Propriétés et caractéristiques principales :

I. 5. 1. Propriétés chimiques et mécaniques :

La structure cristalline des zéolithes leur confère une excellente stabilité hydrothermale autorisant leur utilisation en catalyse dans des conditions sévères de température et de pression. Leur grand potentiel en tant que support acide vient du fait que leurs sites acides sont majoritairement situés à l'intérieur de la microporosité [21]. Une réactivité très spécifique, différente de celle en solution, peut être observée pour les molécules adsorbées du fait du confinement et du champ électrostatique créé par les cations de compensation [18]. Le rapport entre la teneur en silicates et en aluminates (Si/Al) donne une indication sur le caractère hydrophile des zéolithes. Au-dessus d'une valeur de 8-10, elle est théoriquement hydrophobe [13]. Aussi la stabilité thermique augmente avec l'augmentation de la valeur de ce rapport [17].

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

1.5.2. Porosité :

La structure zéolithique a des canaux et cavités de dimensions moléculaires dans lesquels se trouvent les cations de compensation et des molécules d'eau. Ces deux espèces ont une grande mobilité ce qui explique que l'échange ionique et la déshydratation soient réversibles. Ce type de structure microscopique fait que les zéolithes ont une surface interne extrêmement grande (**entre 500 et 1000 m²/g**) par rapport à la surface externe [22]. La structure poreuse particulière des zéolithes avec des pores et des canaux de taille à l'échelle moléculaire, est à l'origine de leurs propriétés (tamis moléculaires, grande surface spécifique...) [19]. La microporosité est ouverte et la structure permet le transfert de matière entre l'espace inter cristallin et le milieu qui l'entoure. Ce transfert est limité par le diamètre des pores des zéolithes, car seules les molécules qui ont des dimensions inférieures pourront entrer ou sortir du réseau cristallin du solide [22].

Le volume poreux constitue donc un véritable **nano réacteur** dont les caractéristiques : morphologie, dimensions, nature de la surface interne – peuvent être largement modulées grâce à la diversité considérable des zéolithes accessibles aujourd'hui par voie de synthèse [18]. L'insertion de molécules de petite taille est possible au sein de ce réseau ce qui permet de multiples applications industrielles telles que les échangeurs d'ions, les capteurs ou séparateurs de gaz, ou encore l'utilisation comme catalyseur hétérogène pour des réactions telles que le craquage d'hydrocarbure [18].

1.5.3. Sites acides et sites bases :

Dans la zéolithe, le site acide est le cation métallique (et surtout le proton dans le cas des zéolithes protoniques) qui peut s'échanger, compensant la charge négative apportée dans le réseau par l'aluminium et le site basique est l'oxygène du réseau adjacent au cation [23].

1.5.4. Acido – basicité :

Au sein d'une même zéolithe deux facteurs jouent essentiellement sur l'acidobasicité. Ce sont le rapport Si/Al et la nature du cation de la zéolithe [23].

1- Le rapport Si/Al : Plus une zéolithe est désaluminée, plus le rapport Si/Al augmente et plus le nombre de sites acides diminue. Cependant, cette désaluminisation augmente la force acide de chaque site entraînant une augmentation générale de l'acidité de la zéolithe jusqu'à un maximum (d'où Si/Al \approx 5-6). Après ce point, l'acidité globale de la zéolithe

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

diminue lorsque le rapport Si/Al augmente puisque la force acide ne varie plus et que le nombre de sites acides baisse [23].

Au contraire, la basicité d'une zéolithe augmente avec des taux plus élevés en aluminium. En effet, la proximité des atomes d'aluminium est un facteur important de la basicité. Par exemple: un enchaînement **AIO Si OAIO** conduit à des sites basiques forts tandis que **AIO Si OSi OAIO** donne des sites basiques de force faible et moyenne [23].

2-La nature du cation de la zéolithe : Effectivement, les zéolithes basiques sont généralement obtenues par échange du proton de la forme acide par cation alcalin. Plus le cation des métaux alcalins est gros (plus l'électronégativité est faible) plus la charge négative sur les oxygènes du réseau est grande et plus la zéolithe est basique [23]. La basicité augmente donc avec la montée du taux d'aluminium et la baisse l'électronégativité du cation [23].

I.6. Classification des zéolithes :

I.6.1 Selon la taille des pores :

Les zéolithes ont classifiées en quatre grandes familles selon leurs tailles de pores :

- ❖ Les zéolithes à petits pores pour lesquelles les ouvertures de pores sont délimitées par des anneaux de 8 atomes d'oxygènes et 8 atomes T, aluminium ou silicium (**diamètre de 0.3 à 0.45 nm**) ;
- ❖ Les zéolithes à pores moyens avec des anneaux de 10 atomes d'oxygènes et 10 atomes T (**diamètre de 0.45 à 0.6 nm**) ;
- ❖ Les zéolithes à larges pores avec des anneaux de 12 atomes d'oxygènes et 12 atomes T (**diamètre de 0.6 à 0.8 nm**) ;
- ❖ Les zéolithes à pores ultralarges comme la cloverite (20 T, 0.6*1.32 nm), VPI-5 (18 T, 1.27 nm), AIPO4-8 (14T, 0.79*0.87 nm) [23].

Les zéolithes ayant des ouvertures de moins de 8 atomes T ne sont pas répertoriées dans cette classification car elles ne sont pas utilisées dans nombreuse applications tels que les procédés catalytiques ou d'adsorptions, puisque la mise en œuvre de ces procédés nécessite la diffusion des molécules dans la zéolithe ce qui est impossible pour des diamètres de pores trop faibles [23].

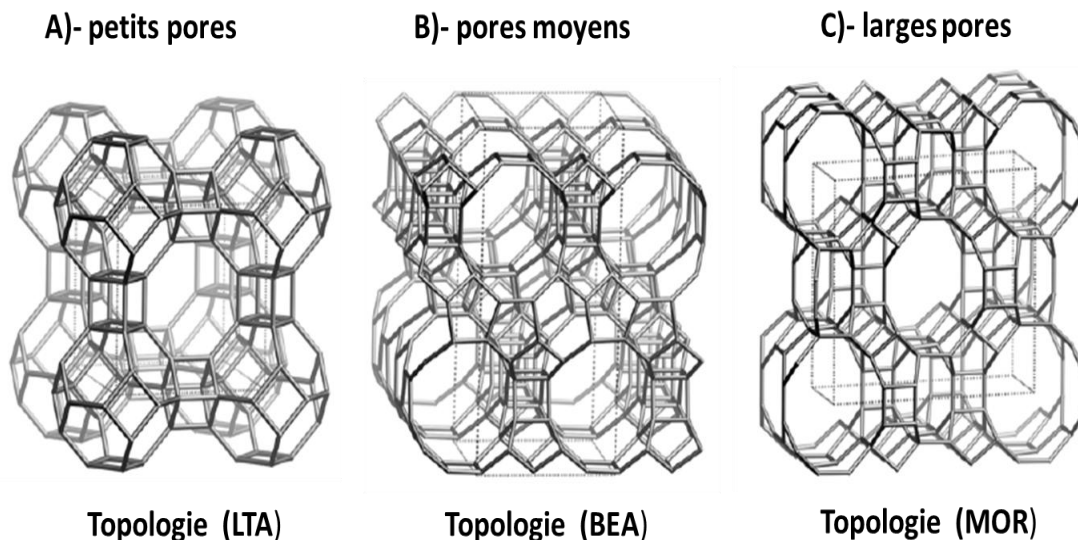


Figure I.4 : Structures de quelques zéolithes de différentes familles selon leur taille de pores, A)-zéolithe LTA à petits pores, B)- zéolithe BEA à pores intermédiaires, C)- zéolithe MOR à larges pores [20].

I.6.2 Selon la teneur en silicate :

A partir du rapport Si/Al, **Flanigen**, l'un des pionniers spécialisés en synthèse des zéolithes, a classifié les zéolithes en trois catégories selon leur teneur en silicate, comme c'est détaillé dans le tableau I.4 :

Remarque : Le rapport Si/Al des zéolithes peut varier de 1 jusqu'à l'infini. Dans les matériaux purement siliciques ($\text{Si/Al} = \infty$) [19].

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

Tableau 1.4 : classification des zéolithes selon leur teneur en silicate [17].

Catégorie	Rapport (Si/Al)	Exemples
Faible teneur en silicate (riches en aluminium)	De 1 à 1.5	La zéolithe X.
Teneur intermédiaire en silicate	De ≈ 2 à 5	Les zéolithes naturelles telles que : Erionite, Chabazite, Clinoptilolite et Mordenite. Les zéolithes synthétiques telles que : Y, omega et mordenite de pores de larges tailles
Haute teneur en silicate	De ≈ 10 à 100	A partir d'une modification thermochimique de la structure zéolithique : Mordenite, Erionite et Y en haut teneur en silicate. A partir d'une synthèse directe telle que la zéolithe ZSM-5.

I.7. Représentation de la zéolithe étudiée :

I.7.1. Description structurale :

Leur réseau inorganique peut être décrit à deux échelles de taille de la manière suivante :

- Les unités structurales primaires du réseau sont les tétraèdres TO_4 , reliés par leurs sommets où T est un atome d'aluminium ou de silicium. La substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium introduit une charge négative dans le réseau, compensée par des cations alcalins échangeables et/ou par des molécules organiques chargées, généralement des ammoniums quaternaires ;
- Les unités structurales secondaires (SBU) sont des cages constituées d'anneaux formés d'un nombre donné de tétraèdres TO_4 . L'enchaînement d'une ou de plusieurs SBU permet à lui seul de décrire la structure

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

zéolithique dont la maille cristallographique a des paramètres de l'ordre de 10 à 20 Å (Figure I- 5)

La structure qui en résulte est très aérée et parcourue de micropores, canaux de diamètre inférieur à 2 nm et très réguliers dont l'ouverture est généralement comprise entre 3 et 10 Å. Le Volume développé par le solide peut atteindre jusqu'à 0,55 cm³/cm³ de zéolithe [24,25].

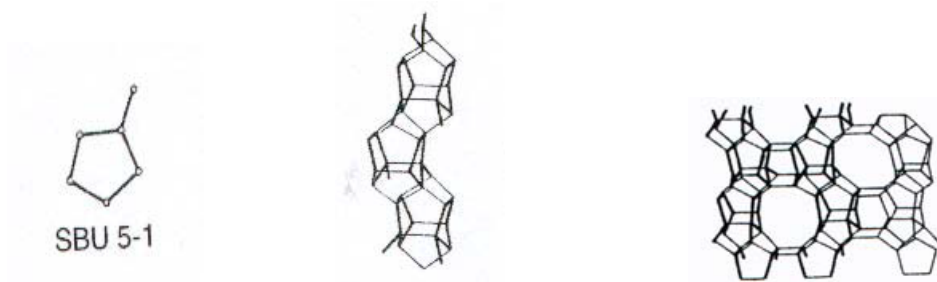


Figure I.5 : Illustration de la reconstruction de la zéolithe de structure MFI à taille de pore intermédiaire (5Å) par enchaînements des SBU ; chaque sommet de la SBU représente un tétraèdre MO₄ [24].

I.7.2. Le mécanisme de formation de la MFI (ZSM-5)

Le mécanisme de formation de la MFI donne lieu depuis quelques années à un débat passionné dans la littérature [26-31, 32-35] que nous allons tenter de synthétiser ici. Globalement, deux écoles s'opposent sur le sujet. Celle de l'équipe de Martens (mécanisme 1) propose la formation rapide (24 h) et à température ambiante d'entités nanométriques en solution, les 'nanoslabs', qui seraient de taille et de géométrie bien définies et surtout qui auraient une topologie déjà très similaire à la zéolithe MFI (Figure I-6). Selon cette proposition, les nanocristaux de MFI seraient formés par agrégation orientée des nanoslabs à la surface d'un germe [27, 31, 32, 35, 36]. Au contraire, la plupart des autres travaux publiés sur le sujet [26, 28, 30, 37- 39] sont en désaccord avec Martens *et al.* Ces autres travaux proposent plutôt (mécanisme 2 présenté en figure I.8) la formation rapide dès la température ambiante de particules primaires (PP) qui seraient des particules de silice amorphe d'environ 3 nm de diamètre, probablement des entités 'cœur-coquille' entourées d'une couche de TPA⁺. La structure de ces PP évoluerait progressivement, soit en température, soit pendant un temps long à température ambiante [40] vers le nucléus de la MFI par réarrangement structural. Un grand nombre de particules intermédiaires (PI)

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

pourraient ainsi coexister au même moment dans la solution. Toutes ces PI, bien qu'amorphes, pourraient contribuer à la croissance des cristaux par attachement à la surface du cristal en croissance. Après l'étape d'agrégation, une PI fusionnerait avec le nucleus par réarrangements structuraux. Notamment, l'augmentation brutale du pH à un temps donné du processus de cristallisation a été observée expérimentalement par potentiométrie. Il a été proposé que cette augmentation du pH correspond à l'étape de fusion des particules : la suppression de l'interface PI – cristal provoque l'expulsion nette d'hydroxydes et de molécules d'eau en solution [28, 30]. Les différentes étapes de ce mécanisme sont schématisées sur la figure I-7.

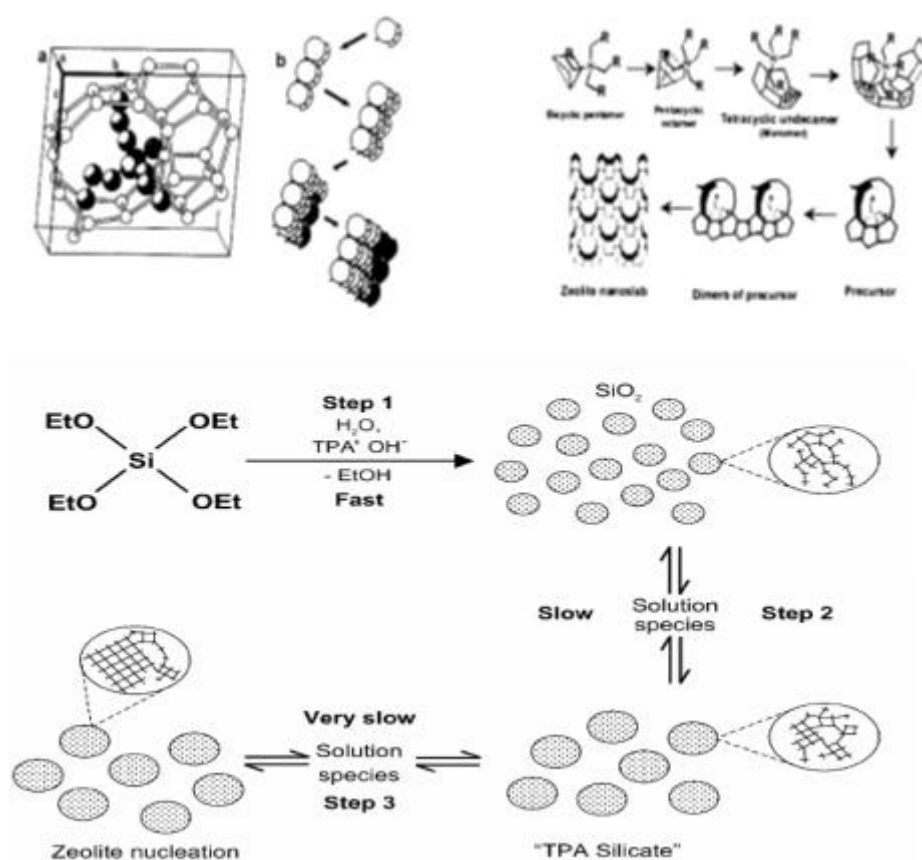


Figure I.6 : Nature des précurseurs nanométriques présents en solution et proposition du mécanisme 1 de formation de la silicalite selon Martens *et. al.* [27, 31, 32, 35, 36]

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

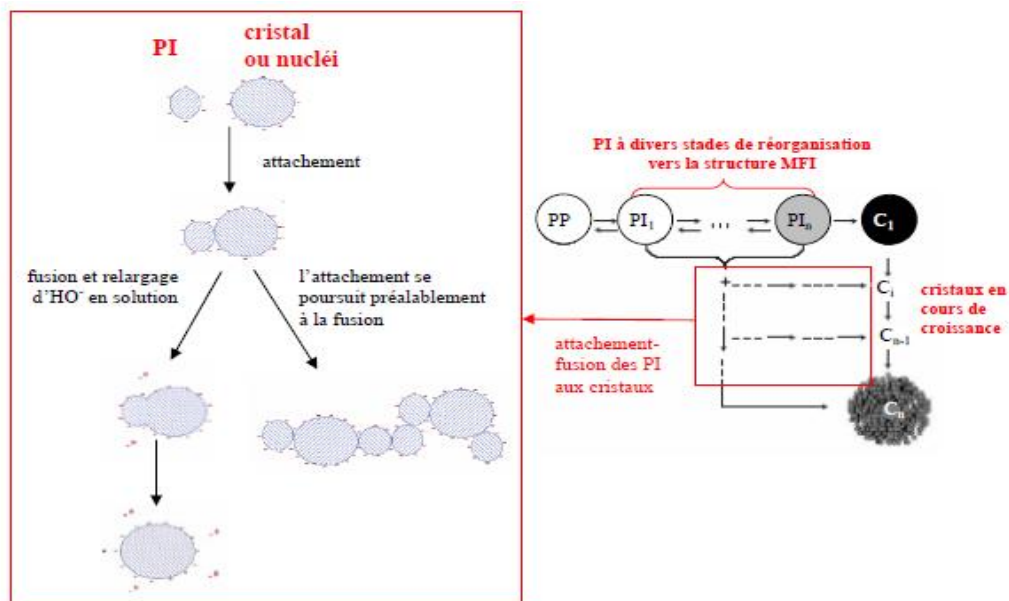


Figure I-7 : schématisation du mécanisme 2 de formation de la zéolithe MFI, synthèse des mécanismes décrits dans les travaux [26, 28, 30, 37- 39] ; PP = particules primaires siliciques amorphes ; PI = particules intermédiaires en réarrangement structural tendant vers la topologie de la MFI.

L'influence de plusieurs paramètres de synthèse a pu être mise en évidence. Parmi les différentes sources de silice, le TEOS permet une nucléation plus rapide. De plus, il est nécessaire avant le traitement thermique de vieillir la solution à température ambiante afin d'hydrolyser le TEOS et de former les particules siliciques primaires de 3 nm. Le prolongement de ce vieillissement tend à diminuer la taille finale des cristaux ainsi que la durée des périodes d'induction et de cristallisation. Enfin, ces synthèses s'effectuent en général en conditions sursaturées en TPAOH. La diminution de la quantité de TPAOH augmente la vitesse de cristallisation et le rendement massique, qui est classiquement de l'ordre de 50-60%, alors que l'augmentation de la quantité d'eau aboutit à la formation de cristaux plus gros [41, 34]. En introduisant un précurseur aluminique dans de ce type de synthèse, il est possible de former une zéolithe ZSM-5 de même structure cristalline que la silicalite. La formation de nanocristaux de ZSM-5 en conditions douces ou hydrothermales à partir de solutions limpides a été rapportée par plusieurs groupes de recherche [42, 43] mais ce système a tout de même été moins étudié que la silicalite. Il a été montré que l'introduction d'aluminium dans le système ralentit la cinétique de cristallisation pour des taux élevés en aluminium ($\text{Si}/\text{Al} \leq 50$). Le rendement de synthèse diminue et la taille des

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

cristaux obtenus augmente quand la concentration en aluminium augmente. Enfin, de nombreuses synthèses reportées font intervenir des cations Na^+ en solution en plus du TPAOH, ce qui accélère la cinétique de cristallisation [42].

Comme nous avons vu, les zéolithes sont des matériaux qui possèdent des propriétés uniques de par l'association d'une acidité forte et d'une microporosité structurale. Malgré tout, leur faible taille de pores apparaît comme une limitation pour certaines applications comme dans le cas du traitement de charges pétrolières lourdes et encombrées. C'est pourquoi des efforts de recherche ont été menés depuis ces 30 dernières années afin de synthétiser des aluminosilicates ayant une porosité aussi organisée que celle des zéolithes mais de dimensions plus grandes. Inspirée des synthèses de zéolithe, la synthèse de matériaux mésostructurés a alors été découverte et a pris une place sans cesse croissante dans les efforts de recherche de la communauté des matériaux poreux [44].

Chapitre II
Méthodes De
Synthèse Et De
Caractérisation
Des Zéolithes

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

II.1. Principe de la synthèse des zéolithes :

Après mélange, les réactifs sont rapidement transformés en un hydrogel aluminosilicaté. Le vieillissement de ce gel, à température contrôlée, permet la dissolution lente de ce solide et la formation dans la solution de monomères et oligomères silicates et aluminates qui se condensent en précurseurs aluminosilicates spécifiques de la structure souhaitée ; ceux-ci s'organisent en structures plus étendues conduisant finalement à la phase cristalline [45].

II .2. Synthèse par voie hydrothermale des zéolithes :

Les zéolithes synthétiques sont principalement obtenues par le traitement hydrothermal d'un mélange réactionnel, à des pH basiques (11-14) ou proches de la neutralité (5-9) respectivement en présence de l'ion OH^- ou F^- comme minéralisateur [46]. Ce mélange réactionnel appelé « hydrogel » ou plus communément « gel », [19] doit contenir : une source de silice, une source d'alumine (dans le cas des zéolithes aluminosiliciques), l'agent minéralisateur (OH^- ou F^-), l'agent structurant qui peut être des cations de métaux alcalins ou alcalino-terreux mais dans la majorité des cas, la synthèse des zéolithes nécessite aussi la présence de structurants organiques (sels d'amines quaternaires, amines, alcools, etc...)[46] et enfin un solvant (généralement de l'eau, mais il existe également un certain nombre de synthèses réalisées en présence d'éthylène glycol, de pyridine ...etc.)[9].

Des synthèses en milieux non-aqueux, ou l'utilisation d'un chauffage micro-ondes ont également été reportées dans la littérature [46]. Mais elles sont beaucoup moins développées [47].

Classiquement, les zéolithes sont synthétisées par voie hydrothermale à une température inférieure à 250 °C (dans le cas général) et une pression autogène inférieure à 20 bars, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours [19].

II. 3. Processus de la zéolithisation :

Comme toute cristallisation, la zéolithisation (processus de synthèse des zéolithes) peut être divisée en trois étapes : la super saturation de la solution, la nucléation et la croissance des cristaux [48].

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

II.3.1. La super saturation de la solution :

Une solution peut être, selon les conditions de concentration et de température, sous forme stable, métastable ou labile. Dans le domaine de stabilité, ni la nucléation, ni la croissance des cristaux ne peuvent se produire. Dans le domaine de labilité, la nucléation et la croissance des cristaux sont possible, dans celui de métastabilité uniquement la croissance des cristaux. Pendant le vieillissement réalisé à température constante, la concentration en espèces précurseurs augmente avec le temps par dissolution de la phase solide amorphe avec passage progressif d'une solution stable à une solution métastable puis à une solution labile [48].

II. 3. 2. La nucléation :

La nucléation est un phénomène thermodynamique basé sur un réarrangement du gel et une sursaturation de la solution menant à la genèse des premières mailles cristallographiques « nucléis » du cristal dans le milieu [19]. Selon les mécanismes de formation des zéolithes proposés dans la littérature, la nucléation peut être a lieu soit directement en solution soit à partir de la phase solide du gel

II.3.2.1 Nucléation à partir de la solution :

La nucléation initiale à partir de la solution labile peut être homogène ou hétérogène ; la nucléation secondaire est induite par des cristaux [48]. La nucléation homogène consiste d'abord en une dissolution partielle des particules amorphes (alumino-siliciques) dans le système précurseur de zéolithes sous l'action du minéralisant (ions OH^- ou F^-) en monomères ou dimères. Ensuite, ces derniers se condensent pour former des structures plus complexes appelées unités de construction secondaires (cycles à quatre atomes T, cycles à 6 atomes T...) qui s'organisent autour de l'agent structurant et forment les premiers nucléis de la structure zéolithique [19]. La nucléation hétérogène est généralement définie comme étant la formation de nucléis à partir d'impuretés présentes dans la solution [19].

La nucléation secondaire a généralement lieu lors de la présence initiale de matériaux cristallins dans le milieu réactionnel. Il s'agit d'une formation de nucléis à la surface d'un cristal présent dans la solution (exemple présence de germes). Elle est également observée lorsque, en raison d'une forte agitation, des parties des cristaux déjà formés dans la

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

solution se détachent et constituent des centres de nucléation pour de nouveaux cristaux [19].

II. 3. 2. 2. Nucléation à partir du gel :

Dans ce cas, un réarrangement et une réorganisation du gel conduit à la formation de nucléus qui croissent également dans le gel [19]. Le mécanisme de nucléation reste loin d'être bien défini et universel. Des ambiguïtés sur le lieu de formation des premiers nucléus (la nucléation a-t-elle lieu dans la phase liquide, dans la phase solide ou à l'interface solide-liquide ?) existent jusqu'à présent [19].

II. 3. 3. La croissance des cristaux :

La croissance est le processus durant lequel les cristaux croissent, adoptent leur morphologie propre et atteignent leur taille finale. Le mécanisme de croissance peut être défini comme étant le résultat des réactions des espèces alumino-siliciques présents dans la solution avec la surface d'un cristal [19].

II. 4. Mécanismes de formation des zéolithes :

Le mécanisme de formation de ces matériaux n'est cependant pas encore bien clarifié, et plusieurs hypothèses ont été formulées depuis quelques décennies [9]. Les deux principaux mécanismes de synthèse qui ont retenu l'attention sont : la synthèse à partir d'espèces solubles et la transformation directe du gel en zéolithe proposés respectivement par Barrer et Flanigen et décrits par Guth et al [46].

Ces deux mécanismes permettent d'expliquer la formation de zéolithes, composés ordonnés et cristallisés, à partir d'un hydrogel, qui est une phase amorphe.

Ces mécanismes sont une suite de processus consécutifs, entrant en compétition les uns avec les autres. Cependant, ces processus – qui dépendent d'un grand nombre de paramètres physico-chimiques, tel que le pH, la température, la nature et la concentration des différents réactifs – étant complexes, leur interprétation et compréhension ne sont pas triviales et sont encore sujettes à de nombreuses controverses[49].

II. 4. 1. Premier (1^{er}) mécanisme :

Le premier de ces mécanismes consiste en une cristallisation depuis la phase liquide du gel. Cette cristallisation s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord la phase solide du gel

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

est dissoute progressivement grâce à des agents minéralisant, comme les ions hydroxydes ou fluorures [49] permettant le transfert des espèces siliciques ou aluminiques du gel en solution [46]. Cette étape permet de réguler la concentration des réactifs au cours de la synthèse. Vient ensuite une étape dite de germination et de croissance, c'est-à-dire une étape où les premiers cristaux de zéolithe vont apparaître et grandir [49]. Dans ce cas, le mécanisme de nucléation a lieu directement en solution ; la croissance des nucléus s'effectuant par incorporation d'espèces solubles présentes en solution [46], sous forme d'anions silicates formés après dissolution de la phase amorphe [9]. Selon ce mécanisme, la phase solide du gel n'aurait qu'un rôle de réservoir de réactifs [46].

II. 4. 2. Deuxième (2^{ème}) mécanisme :

Dans le second mécanisme, la formation de la zéolithe peut être expliquée par le réarrangement de la phase solide amorphe du gel en un solide cristallisé [49]. Dans ce cas, la nucléation aurait lieu à l'intérieur du gel (au sein de la phase solide [9]) et les cristaux se formeraient par une transformation solide – solide [46]. Il s'agit là d'une cristallisation se traduisant par une transformation solide – solide. Les ions hydroxydes présents dans le gel conduisent à la dissociation de la phase amorphe (solide) en tétraèdres, puis des unités anioniques polyédriques (similaires à celles prédites par Barrer en première mécanisme) se forment sous l'action des cations dans la phase solide [9].

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

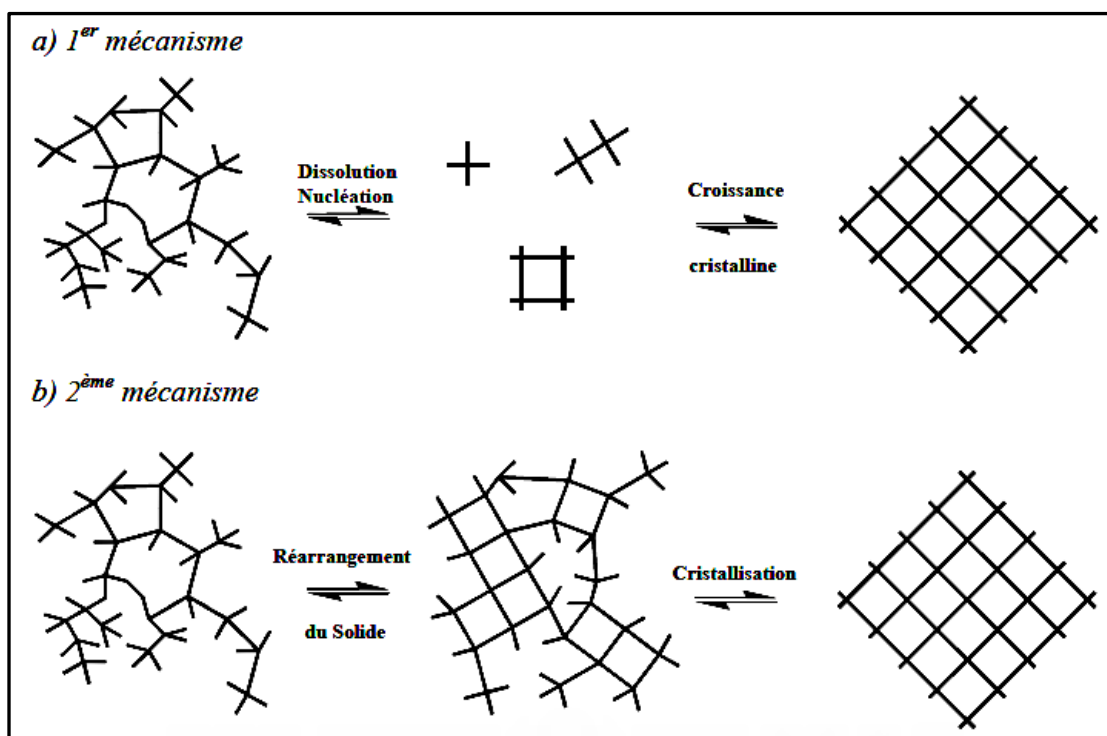


Figure II.1 : Mécanismes de formation des zéolithes [49].

II. 5. Schéma de la synthèse des zéolithes :

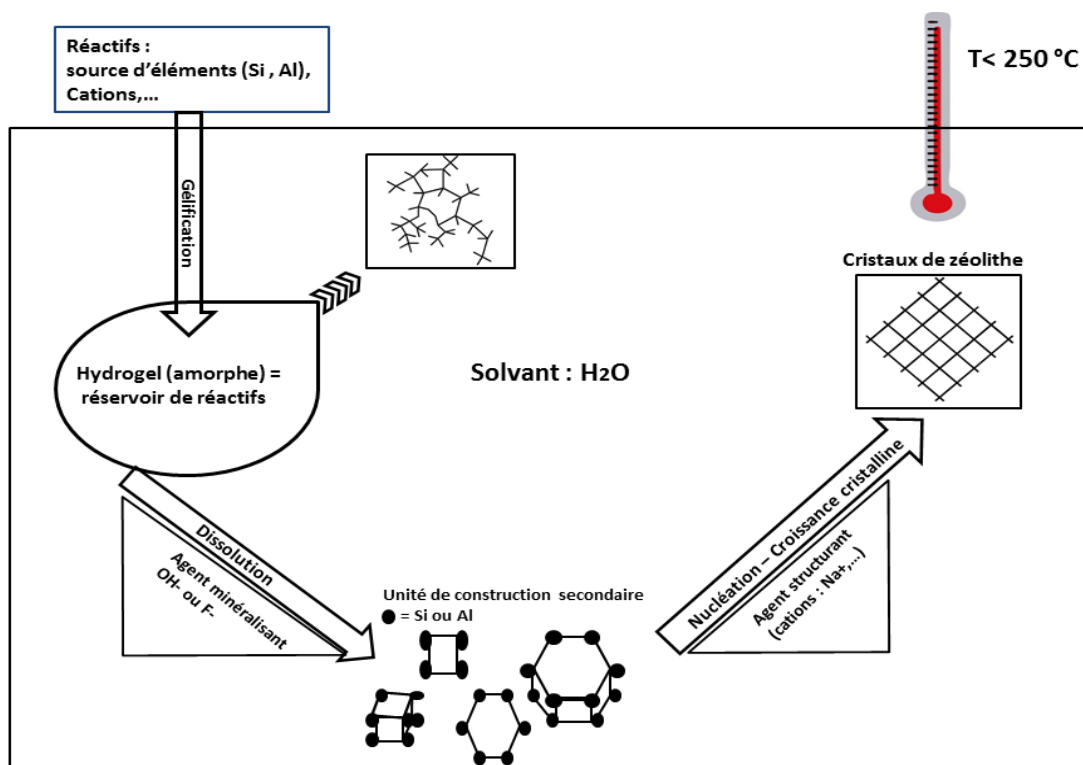


Figure II.2 : Schéma mettant en évidence les différents constituants du milieu réactionnel et les différentes étapes ayant lieu lors d'une synthèse zéolithique.

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

II. 6. Facteurs influençant sur la synthèse des zéolithes :

La synthèse des zéolithes est influencée par de nombreux facteurs dont les plus importants sont :

- La nature des réactifs et la composition du mélange
- Le pH (le rôle du minéralisateur)
- Le type de structurant utilisé
- Le mûrissement
- La température
- L'agitation
- L'ajout de germes
- Rôle de l'hétéro élément
- La durée de synthèse

II. 6. 1. La nature des réactifs et la composition du mélange :

Le type de sources de silice et d'aluminium est très important dans la synthèse des zéolithes. Ainsi une source de silice très polymérisée va mettre plus de temps pour se "solubiliser", mais les cristaux de zéolithe seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive ; cette dernière conduisant à la formation des nombreux nucléus et donc à des cristaux plus petits [46]. La composition du mélange est un paramètre crucial qui détermine souvent le type de zéolithe synthétisée ainsi que sa pureté[9] et son rapport Si/Al dans le cas des aluminosilicates [46]. Certaines topologies ne peuvent en effet être obtenues que dans un domaine restreint de rapport des atomes de charpente (Si, Al, Ge ...)[9].

Tableau II.1 : Domaine de rapports Si/Al pour quelques zéolithes [46].

Zéolithes	Type structural	Si/Al
zéolithe A	LTA	1 - 3
zéolithes X, Y et EMO	FAU	1 - 5
zéolithes ZSM-5 et Silicalite-1	MFI	5 - ∞
zéolithe Bêta	BEA	10 - ∞

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

zéolithe Mordenite	MOR	3 - 15
zéolithes SSZ-35, ITQ-9 et Mu-26	STF	15 - ∞

II. 6. 2. L'influence de pH (Rôle de l'agent minéralisant) :

Le minéralisateur est une espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide non organisée (gel) par un processus de dissolution - précipitation (cristallisation)[46]. D'une manière générale, le rôle de l'agent minéralisant est de solubiliser les espèces alumino-siliciques [19], d'augmenter la concentration de ces espèces solubles (silicates, par exemple) et par conséquent la sursaturation de la solution [46]. Les agents minéralisateurs utilisés sont les ions hydroxydes (OH^-) et fluorures (F^-). Depuis la première synthèse des zéolithes en 1948 [7] jusqu'en 1978, le seul minéralisateur utilisé était l'anion OH^- [46]. L'ion fluorure a été employé pour la première fois par Flanigen en 1978, ce qui lui a permis de synthétiser la zéolithe Silicalite-1[9].

Sous l'action des ions OH^- et des cations (organiques ou alcalins), et surtout lorsque la concentration des ions OH^- augmente, l'habilité des silicates à se condenser diminue (le rapport SiO^-/SiOH augmente) tandis que celle des aluminates reste constante. Par conséquent, des zéolithes riches en aluminium se forment à pH élevé alors qu'à faible pH la formation de zéolithes riches en silicium est favorisée. De plus, quand la concentration en ions OH^- est très élevée, des défauts peuvent être présents dans la charpente [19].

II. 6. 3. La nature et le rôle des agents structurants :

Les premiers agents structurants utilisés étaient des cations minéraux (alcalins ou alcalino-terreux), des zéolithes de faible rapport molaire Si/Al étaient alors synthétisées ($1 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 5$) [46]. Ces cations minéraux favorisent la formation d'unités structurales rencontrées dans les charpentes zéolithiques. Par exemple les cations sodium hydratés ont un rôle de structurant pour les cages de type sodalite et gmelinite mais aussi pour les unités de construction formées par des doubles cycle à six atomes T ou unité D6R, alors que les cations potassium et baryum stabilisent plutôt les cages de type cancrinite[46]. Un autre rôle des cations minéraux est de compenser la charge négative de la charpente zéolithique en raison de la présence d'hétéroéléments de valence différente de celle du silicium [46].

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

C'est en 1967 que Barrer et ses collaborateurs effectuent la première synthèse hydrothermale en présence d'une molécule organique. L'emploi d'espèces organiques sera à l'origine de la découverte de nombreuses nouvelles structures, et cette pratique est largement répandue aujourd'hui [9].

Cependant, même s'il est raisonnable de penser que les réactifs présents dans le gel de synthèse s'organisent autour du structurant lors de la formation de la zéolithe, il n'est pas possible de définir précisément quel effet peut avoir le structurant sur ces mêmes réactifs [49]. En effet, des travaux ont montré qu'il n'y a pas de relations établies entre la forme du structurant et la structure même de la zéolithe [49].

En résumé, un même structurant peut engendrer plusieurs structures différentes, et une même structure peut être obtenue par plusieurs structurants [49]. Dans ces conditions, on ne peut pas prévoir le type de structure que l'on va obtenir en faisant varier le structurant [49].

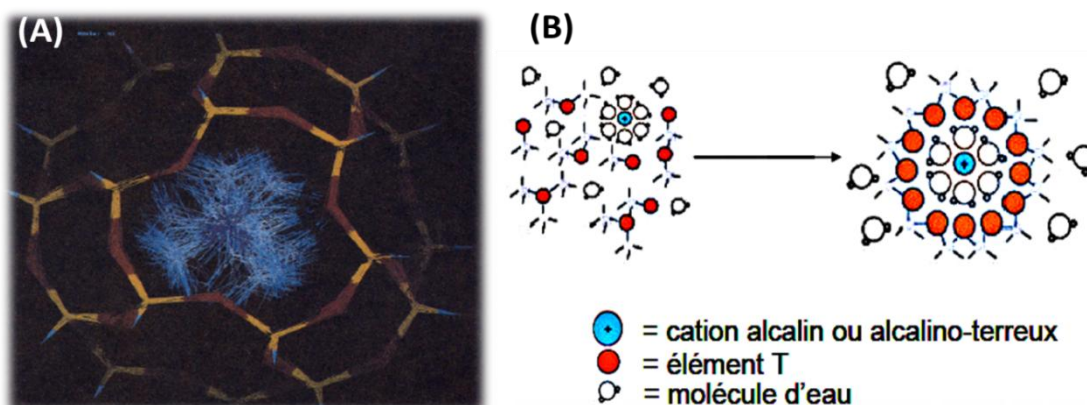


Figure II.3: (A) Organisation des espèces aluminosiliciques autour des agents structurants organiques, image montrant la disposition du cation TMA⁺ (tétraméthylammonium) dans la cage sodalite, (B) Schéma représentatif de l'organisation des tétraèdres TO₄ autour du cation (agent structurant inorganique) entouré de sa sphère d'hydratation [19].

II. 6.4 Effet de la température sur la cristallisation des zéolithes :

La température influence de différentes façons la synthèse des zéolithes, elle peut contrôler la vitesse de cristallisation, mais aussi le type de zéolithe formée [46]. Il ne faut pas toutefois dépasser certaines limites, car des températures trop élevées risquent

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

d'entraîner la dégradation des molécules organiques structurantes et/ou provoquer la formation de phases denses ou amorphes [9].

La vitesse avec laquelle le mélange réactionnel arrive à la température de réaction est aussi un facteur important. Le mode de chauffage le plus rapide est actuellement le chauffage par micro-ondes. L'atteinte rapide de la température de synthèse se traduit par une augmentation de la vitesse de dissolution du gel, une diminution de l'apparition des phases zéolithiques intermédiaires et une possible augmentation du rapport Si/Al dans le produit final [46].

II. 6. 5. Effet de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes :

L'agitation du milieu réactionnel durant la phase de cristallisation va assurer une bonne homogénéisation du gel et sera également à l'origine d'une distribution étroite de la taille des cristaux [9]. Elle peut avoir également une forte influence sur le type de zéolithe synthétisée. Ce dernier effet a été observé avec la synthèse de la zéolithe Bêta (BEA) en milieu fluoré, Ainsi, pour des rapports Si/Al élevés, en milieu non agité la zéolithe Bêta est obtenue alors que la zéolithe ZSM-12 (MTW) cristallise en milieu agité. Donc pour une même composition on obtient soit la zéolithe Bêta (BEA) en système non agitée soit la zéolithe ZSM-12 (MTW) en système agité [46].

II. 6. 6. Effet de l'ajout de germes sur la cristallisation des zéolithes :

L'ajout de germes (microcristaux de zéolithe) de même zéolithe dans un gel réactionnel permet d'augmenter la vitesse de cristallisation en créant des centres de nucléation privilégiés autour desquels s'effectuera la croissance cristalline.

Par ailleurs, l'ajout de germes peut contrôler le type de zéolithe obtenue. Par exemple, l'ajout de germes d'hydroxysodalite (SOD) dans un gel qui, en absence de germes conduit à la formation de la zéolithe A, permet la cristallisation d'hydroxysodalite [9].

II. 6. 7. Rôle de l'hétéro élément :

Le résultat d'une synthèse dépend en partie du rapport Si/Al dans le gel réactionnel. La présence d'hétéroéléments (autres que le silicium ou l'aluminium) peut orienter la synthèse et favoriser la formation de structures impossibles à obtenir en leur absence. La nature de l'hétéroatome associé au silicium peut donc exercer un véritable rôle de directeur de

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

structure. C'est le cas du zinc ou du béryllium, par exemple, qui permettent la cristallisation de topologies différentes de celles obtenues en milieu (Si,Al), en formant des cycles à 3T qu'ils occupent ensuite préférentiellement. C'est ainsi qu'ont été découverts le zincosilicate VPI-7 (VSV) et le béryllosilicate OSB-1 (OSO). D'autres hétéroéléments tels que le bore ou le gallium ont permis l'obtention de solides inédits tels que le borosilicate RUB-13 (RTH) ou le gallosilicate TNU-1 (CGS) [9].

II. 6. 8. La durée de synthèse :

La durée de synthèse des zéolithes peut influencer sur la morphologie, la taille des cristaux et aussi la pureté de la zéolithe obtenue. En effet, les zéolithes étant des phases métastables, une durée de synthèse trop courte conduira à une transformation partielle du gel en un type de zéolithe, par contre une durée de synthèse trop longue peut faire apparaître des phases thermodynamiquement plus stables non désirées (autres zéolithes ou quartz) [46]. Ceci est illustré sur la (Figure 2-4) avec la transformation de la zéolithe A (LTA) successivement en sodalite (SOD) puis en quartz lorsque la durée de synthèse augmente.

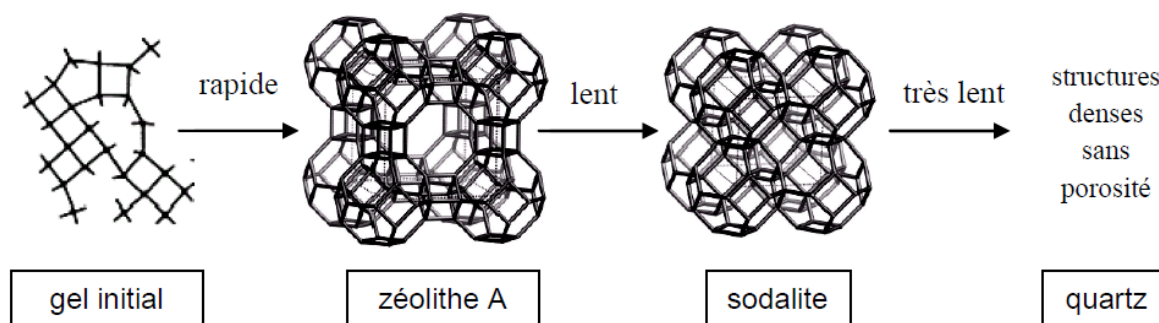


Figure II.4 : Influence de la durée de synthèse sur la zéolithe A (LTA). Le premier produit formé est la zéolithe A. Avec une durée de réaction plus longue elle se transforme en sodalite (SOD) puis en phase dense [46].

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

II.7. Techniques de caractérisation :

II.7.1. Diffraction de rayons X sur poudres

II.7.1.1. Principe de la méthode

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence θ satisfaisant l'équation de Bragg, ce qui produit une réflexion de Bragg (**Figure II.5**):

$$2.d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (1)$$

Où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques $\{hkl\}$ consécutifs, θ_{hkl} est l'angle de Bragg.

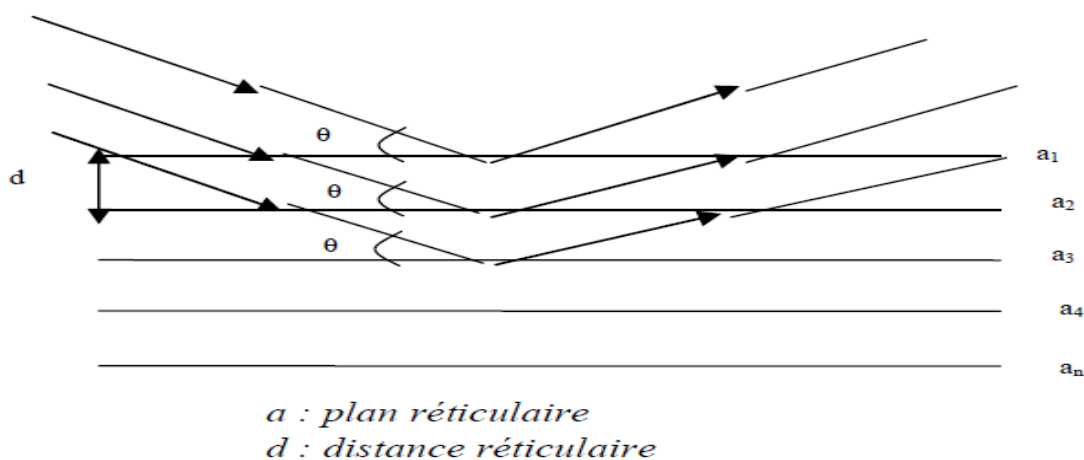


Figure II.5: Principe de la loi de Bragg

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

Du point de vue instrumental, on peut distinguer plusieurs montages [50]: chambre Debye-Scherrer, chambre à focalisation (Seeman-Bohlin et Guinier) et diffractomètre de poudres en géométrie Bragg-Brentano. L'avantage de ce dernier par rapport aux autres est que l'enregistrement est effectué à l'aide d'un goniomètre mobile muni d'un détecteur au lieu d'un film photosensible.

II.7.1.2. Appareil utilisé :

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un diffractomètre de type **D8 Advance Bruker AXS**, de l'université de Biskra . Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre utilisant les rayonnements $K\alpha_1$ ($\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$) , elle est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous une tension de 40KV avec une intensité de 40mA. Le diffractomètre est muni de fentes de divergence et d'anti-diffusion programmables et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet d'éliminer la contribution de la fluorescence et du rayonnement K_{β} .



Figure II.6 : diffractomètre de type D8 Advance Bruker

II. 7.1.3. Méthode de Rietveld

La méthode Rietveld [51], repose entièrement sur une hypothèse structurale de départ, le principe de la méthode consiste à comparer le diffractogramme observé avec celui calculé en utilisant non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. Le formalisme de Rietveld permet l'exploitation très efficace des données de diffraction de

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

rayons X ou de neutrons. Les principales informations obtenues sont : les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes dans la cellule élémentaire, les taux d'occupations des différents atomes et les facteurs thermiques.

La préparation de l'échantillon est un paramètre essentiel à l'obtention de résultats de bonne qualité, il faut alors prendre quelques précautions à savoir:

- Avoir un produit monophasé et en quantité suffisante.
- La taille des cristallites doit être faible et homogène pour ceci, on utilise des tamis.
- La surface de l'échantillon doit être la plus plane possible tout en évitant les orientations préférentielles en utilisant un porte échantillon à remplissage latéral.

Avant de passer un échantillon au diffractomètre des rayons X, il existe un certain nombre de précautions à prendre en compte pour arriver à des résultats reproductibles et de bonne qualité.

En général il faut avoir l'échantillon en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'adsorption en géométrie Bragg-brentano), la taille des cristallites doit être la plus homogène et la plus fine possible, la surface de l'échantillon doit être très plane tout en évitant les orientations préférentielles et en conclusion, le diffractomètre doit être correctement réglé.

Pour effectuer des affinements de structure en utilisant la méthode de Rietveld; Dans notre travail, connaissant d'abord les paramètres de maille approximatifs, en utilisant le logiciel FullProf [52] qui permet d'affiner:

- ✓ La position des raies.
- ✓ La largeur à mi hauteur FWHM.

Une fois ces paramètres sont précisément déterminés, on affine selon les étapes suivantes:

- ✓ Paramètre de maille.
- ✓ Groupes d'espace.
- ✓ Calcul de la taille moyenne des cristallites pour chaque échantillon.

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES

II.7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR):

II.7.2.1. Principe de la spectroscopie IR :

Quand on irradie une substance avec un faisceau infrarouge large bande, cette substance transmet un faisceau dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. Le graphe qui représente l'intensité transmise en fonction de la fréquence (exprimée en cm^{-1}) constitue le spectre d'absorption infrarouge caractéristique de la substance étudiée.

Donc, la spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes:

- **Qualitative:**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

- **Quantitatives :**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption [53] . Dans ce travail nous avons utilisé un spectrophotomètre infra rouge de type : **SHIMADZU 8400s**, dont l'étendue est entre 400 et 4000 cm^{-1} (**Fig.II.9**)

CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION DES ZEOLITHES



Figure II-7 : Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu (labo VTRS, Univ. El oued)

Chapitre III

La réaction d'estérification et les catalyseurs

ZSM-5

CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5

III. 1. Introduction :

À l'heure actuelle, il y a un grand intérêt pour la réaction d'estérification en raison de son application à plusieurs branches de l'industrie [1]. Organique les esters sont fréquemment utilisés dans la production de dérivés de plastique, dans l'industrie des solvants, de la parfumerie, l'agrochimie et d'autres branches de la chimie fine [2]. L'un des principaux produits obtenus à partir par estérification d'acides gras à longue chaîne est le biodiesel, dont l'utilisation a plusieurs avantages environnementaux [3]. les acides gras libres (AGL) poison des catalyseurs homogènes tels que NaOH et KOH, des savons formant et qui crée des difficultés pour séparer les produits de la réaction [4]. huile raffinée a une faible teneur en acides gras libres. Cependant, l'utilisation de ce type du pétrole est économiquement impossible car il ajoute une étape au processus, et également en concurrence avec les industries alimentaires et cosmétiques, ce qui rend également l'utilisation d'huiles raffinées. Les huiles non raffinées, de la graisse et huiles recyclées présentent une teneur élevée en acides gras libres.

Esterification des AGL en esters d'alkyle en présence d'un catalyseur acide est une voie à l'amélioration de l'utilisation des huiles de haute (AGL) sur la production de biodiesel. Estérification est normalement effectuée dans l'homogène la phase en présence de catalyseurs acides comme l'acide sulfurique et le p-toluène des acides sulfoniques. Cette étape de pré-traitement a été réussie démontrée en utilisant l'acide sulfurique [5]. Malheureusement, l'utilisation de la le catalyseur acide sulfurique homogène ajoute la neutralisation et la séparation les étapes, ainsi que la réaction d'estérification du procédé [4]. Réaction d'estérification de la (AGL) suivie par transestérification. Le utilisation de catalyseurs hétérogènes dans le peut être une alternative pour réduire coût du biodiesel.

D'autres types de catalyseur acide tel qu'une résine Nafion protoné (H-MOR), Nb₂O₅? nH₂O et zéolite mordénite (H-MOR) ont été utilisé dans l'estérification d'acide oléique et stéarique avec de l'éthanol au lieu de l'acide sulfurique [6]. En raison de la corrosion et de la contamination des problèmes avec le produit final en raison de l'utilisation de homogène des catalyseurs, des approches alternatives ont été étudiées afin pour les remplacer par des matériaux hétérogènes [7,8]. Ni et al. [9] a étudié l'estérification de l'acide palmitique dissous dans commerciale tournesol avec du méthanol en utilisant SAC-13 (Nafion / SiO₂). Ramu et al. [10] ont utilisé une combinaison de la phase tétragonale de zircon et

CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5

WO₃ amorphe. Ils ont signalé une activité élevée du catalyseur acide (WO₃ / ZrO₂) lors de l'estérification de l'acide palmitique avec du méthanol et une bonne corrélation a été obtenue entre l'acidité et catalytique l'activité, ce qui indique une forte influence de l'acidité et de la présence de zircone tétragonale.

Les tamis moléculaires méso poreux ZSM-5, développé par des matériaux chercheurs Mobil Oil Corporation [11], ont suscité un grand intérêt depuis leur découverte au début des années 90. Leurs propriétés physiques tels que la surface spécifique élevée, le volume et le diamètre des pores qu'ils puissent à être utilisés comme adsorbants, des supports catalytiques et hétérogène catalyseurs dans diverses branches de l'industrie chimique tels que la production de biocarburants [12], l'alkylation des fractions d'huile [13] et fine chimie [14,15], principalement en tant que substituants de solides microporeux comme les zéolithes [16,17]. En plus d'avoir une distribution très ordonnée de mésoporeux, ZSM-5 solides offrent la possibilité d'incorporer des métaux dans leurs structures, ce qui améliore leur hydrothermique, la stabilité et produit des sites actifs, élargissant ainsi leur champ de l'application [18].

III. 2. Les acides gras

III. 2.1. Définitions :

Ce sont des acides carboxyliques portant des chaînes carbonées. Ils sont rarement à l'état libre dans la nature et ils se trouvent essentiellement sous forme estérifiés. Ce sont des composants pondéralement majoritaires des triglycérides. Ils représentent 90 à 96 % de la masse molaire des lipides totaux [19]. En règle générale, ces acides gras sont mono carboxyliques à chaîne linéaire non ramifiée comprenant un nombre paire d'atomes de carbone compris entre 4 et 24. Ils peuvent être saturés ou insaturés :

•Acides gras saturés :

Ils ont pour formule générale CH₃—(CH₂)_n—COOH, sont solides à température ambiante. Les plus rencontrés sont l'acide palmitique (C₁₆:0) et l'acide stéarique (C₁₈:0).

•Acides gras insaturés :

Ils sont fluides à température ambiante, on a deux catégories :

□ Acides gras monoinsaturés : deux atomes de carbone consécutifs de la molécule sont unis par une double liaison exemple : l'acide oléique (C₁₈:1).

CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5

□ Acides gras polyinsaturés : plusieurs atomes de carbone consécutifs de la molécule sont unis par des doubles liaisons exemple : l'acide linoléique (C₁₈:2) ; l'acide linoléique (C₁₈:3).

Acides gras		Suif	Graisse mélangée	Poulet	Beurre
	C<14	Traces	Traces	Traces	12.5
Myristique	C14:0	3.2	2.1	1.0	11.3
Palmitique	C16:0	24.8	23.5	21.0	27.5
Palmitoléique	C16:1	3.2	3.6	5.4	3.1
Stéarique	C18:0	21.3	15.0	7.1	106
Oléique	C18:1	38.3	42.5	41.0	26.4
Linoléique	C18:2	2.0	8.5	20.5	2.2
Linoléique	C18:3	Traces	1.0	1.6	Traces
	C>20	Traces	< 2.0	1.8	2.0

Tableau III.1 : composition des acides gras

III. 2.2. Les propriétés physiques des acides gras :

Les principales caractéristiques physiques des corps gras sont :

-Etat physique

Les corps gras sont liquides ou solides à la température ambiante suivant leur composition chimique. Les glycérides sont d'autant plus solides qu'ils sont saturés et que leur poids moléculaires est élevé.

-Point de fusion

La valeur de point de fusion d'un acide gras diminue avec le degré d'insaturation et augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. Les graisses et les huiles naturelles ne présentent jamais un point de fusion, mais une zone de fusion à cause de la diversité de triglycérides qu'elles contiennent.

-Viscosité

La viscosité d'un corps gras augmente avec le poids moléculaire et diminue avec l'augmentation du nombre d'insaturation (doubles liaisons) et de la température.

La solubilité

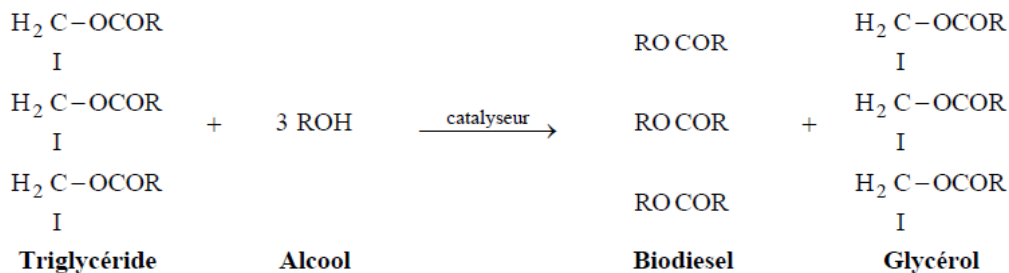
Elle croit avec l'augmentation du degré d'insaturation. Les corps gras sont insolubles dans l'eau même à chaud et soluble dans les solvants organiques (hexane, éther...) mais peu solubles dans quelque alcools à froid.

III. 3. Estérification des acides gras

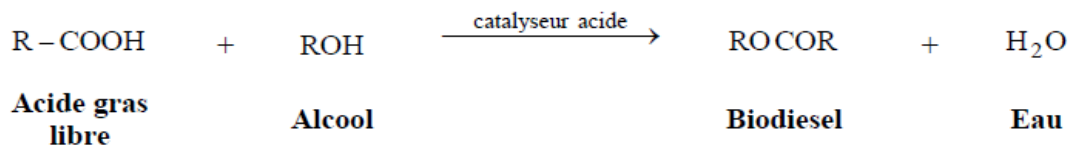
Les acides gras sont connus pour leur grande viscosité, leur faible volatilité ainsi que de faibles propriétés de flux à froid. Ce qui peut générer des problèmes sérieux au niveau des

CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5

injecteurs et des pistons de moteurs [20]. Néanmoins, ces effets sont réduits ou complètement annulés par la transestérification des huiles en esters méthyliques [21]. Cette réaction de transestérification consiste en la réaction d'un alcool et des esters gras pour former des esters de cet alcool et de la glycérine. Les esters gras sont constitués de triglycérides solides à température ambiante dans le cas des graisses; et liquides à température ambiante dans le cas des huiles. La réaction de trans-estérification peut s'écrire [22-23].

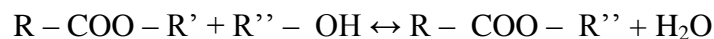


La réaction d'estérification des acides gras libres prétraités à l'aide d'un catalyseur acide s'écrit:

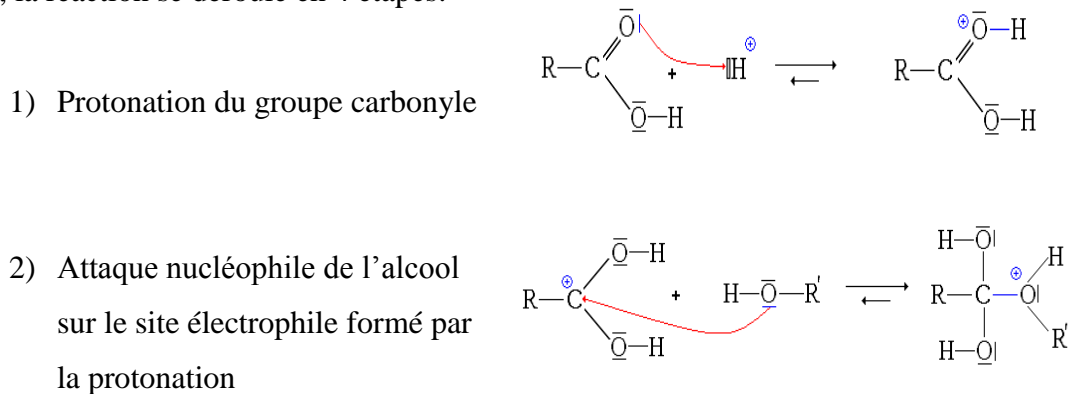


-Mécanisme réactionnelle d'estérification

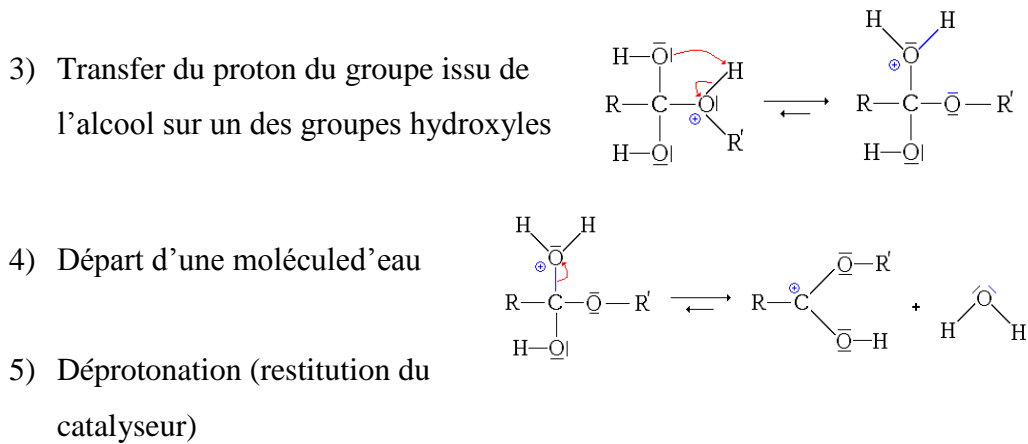
Une réaction d'estérification type est de la forme suivante :



En fait, la réaction se déroule en 4 étapes:



CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5



Le processus global de production du ester à partir des graisses jaunes est schématisé par la figure III. 1.

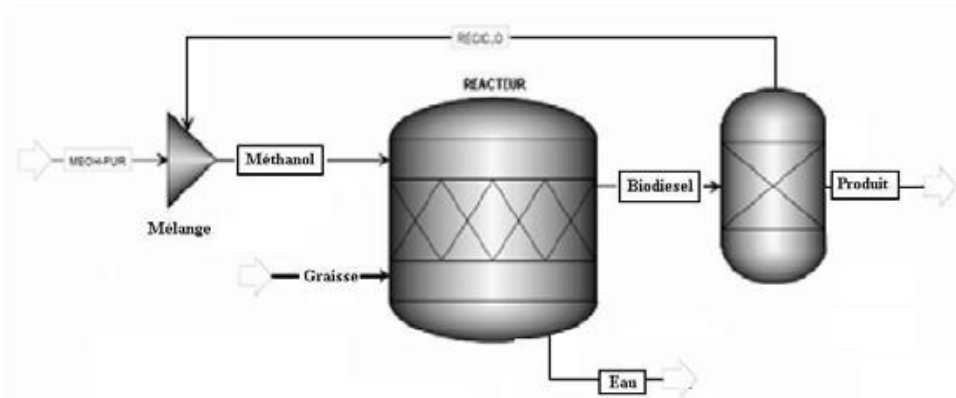


Fig. III.1 : Processus industriel de production des esters

Le problème pour synthétiser l'ester est que la réaction est très lente. Par ailleurs, elle est limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester, avec laquelle il se crée un équilibre dynamique.

Nous introduisons donc un catalyseur, le H_2SO_4 dans le milieu réactionnel, qui augmente la vitesse, en augmentant le caractère électrophile du groupe carbonyle, mais n'a aucun effet sur la synthèse. De plus, bien que la réaction soit athermique, une température relativement élevée la rend plus rapide.

CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5

III. 4. Activité catalytique

L'activité catalytique du Al-MCM- 41 pour l'estérification de l'acide palmitique l'acide avec le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol a été déterminé de l'indice d'acidité du produit final. Figue. III.2 montre l'effet de chaque catalyseur dans le procédé d'estérification.

On peut vérifier que l'estérification de l'acide palmitique suit cet ordre d'efficacité: méthanol > éthanol > isopropanol. Ce était attendu que les chaînes de carbone de chaque alcool ont différentes réactivités. Kirumaki et al. [24] Rapport que la taille et le type de la chaîne d'alcool influencent l'estérification avec des zéolites Hb, Hyland ZSM-5. Nous notons aussi clairement l'influence du rapport Si / Al la réaction avec les alcools, où la plus grande conversion Les valeurs sont obtenues avec de faibles rapports Si / Al en raison des sites acides de Brönsted ayant été incorporés dans la structure de MCM-41 par l'introduction d'aluminium [25]. Nous pouvons voir la une forte activité d'Al-MCM-41 dans les procédés d'estérification, notamment dans la phase gazeuse, dans lequel la réaction se produit principalement dans le catalyseur, les pores. Pour l'estérification de l'acide palmitique, destiné à la production de biodiesel, Al-MCM-41 est actif pour de faibles rapports Si / Al, qui est, pour les grandes concentrations de sites catalytiques.

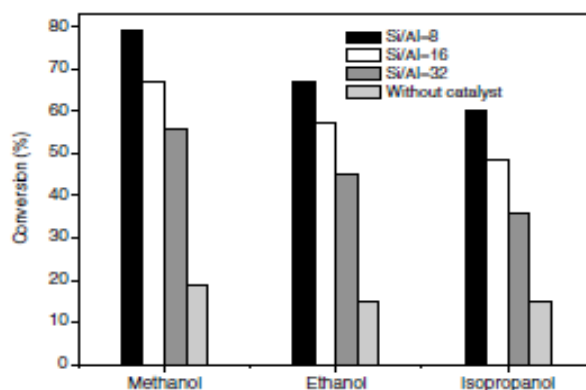


Fig. III. 2 : Effet d'Al-MCM-41 catalyseurs pour la production d'ester estérification

CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5

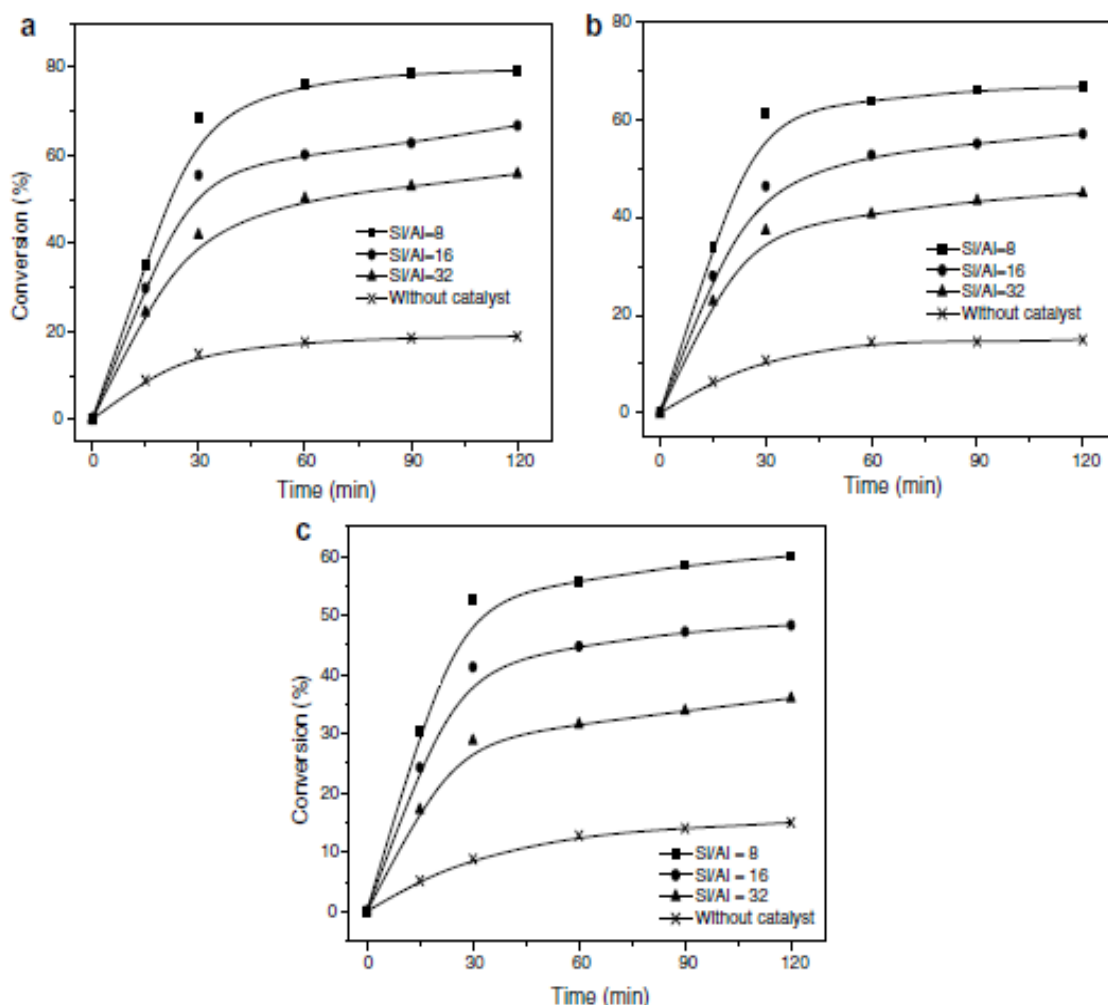


Fig. III. 3 : les profils de conversion de l'estérification de l'acide palmitique avec (a) méthanol (b) éthanol et (c) isopropanol.

Entre la vitesse de réaction et la concentration d'acide carboxylique pour l'estérification de l'acide palmitique, les coefficients de régression et les lignes droites montrent de bons ajustements à cinétique de premier ordre. Plusieurs rapports dans la littérature établissent cinétique de premier ordre pour cette réaction d'estérification [24-26]. En revanche, Tanaka et al. [27] démontré la cinétique de second ordre pour l'estérification de l'éthanol en présence de zéolites. Cette différence dans l'ordre de réaction, principalement pour des réactions hétérogènes, a souvent été attribuée à la Mécanisme d'adsorption régnant à l'interface réactif catalyseur.

CHAPITRE III : LA REACTION D'ESTERIFICATION ET LES CATALYSEURS ZSM-5

III. 5. Test de catalyseur de l'huile de faible qualité :

La performance de réaction du Al-MCM-41 avec Si / Al = 8 était évaluée pour l'estérification d'acides gras libres dans un acide gras / triglycérides mélange. Un mélange d'acide oléique 17% en poids dans l'huile de palme était utilisé comme modèle haute alimentation en acides gras libres. Fig.III.4, on peut observer un taux de conversion maximum de 40% à une température de 130°C et dans un période de temps de 1 h. Le pourcentage de conversion peut être augmenté par la manipulation de variables telles que le temps et la température. Par exemple, à une température de 180°C, pendant une période de temps de 2 heures, l'élimination des FFA observée est de 60%. Ces valeurs peuvent être considérées comme élevées lorsqu'ils ont comparée avec d'autres catalyseurs qui obtiennent un meilleur rendement, mais avec des sites de des acides plus forts. Par exemple, tel que présenté par Mbaraka et al. [4], organosulfonique silices mésoporeuses fonction acide a atteint un pourcentage de conversion des acides gras en esters méthyliques d'environ 80%. Ce pourcentage se rapproche de celle observée par Chung et al. [28] avec des catalyseurs de zéolite. Les deux fonctionnalisés acide sulfonique organique les silices et les catalyseurs de zéolite mésoporeux sont plus forts des sites acides que MCM, cependant, celui-ci apparaît comme un de plus simple remplacement pour le processus de prétraitement des huiles de mauvaise qualité.

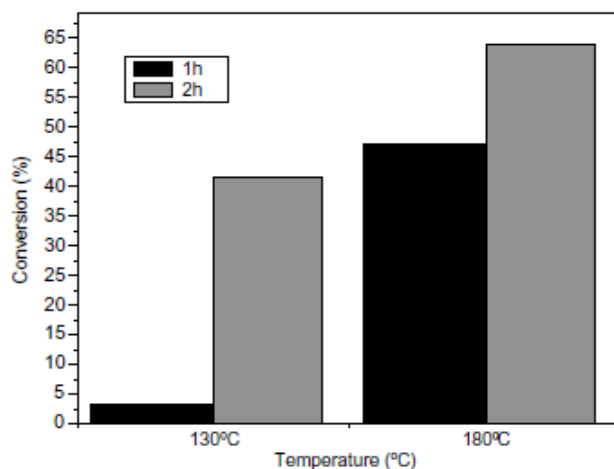


Fig. III. 4 : Relation de conversion de l'AGL (FFA, en anglais) et la température de réaction: temps de réaction 1 h et 2 h.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de zéolithe zsm-5

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITHE ZSM-5

IV.1. Synthèse des poudres de zéolithe ZSM-5 :

Le protocole suivant est identique pour toutes les synthèses réalisées en synthèse des zéolithes ZSM-5 par voie humide [1,2]:

IV.1.1. Réactifs :

Tableau IV.1 : Liste des réactifs utilisés dans la synthèse de zéolithe

Réactifs	Pureté	Producteur
Al ₂ O ₃	/	Biochem chemopharma
NaOH	Min 97%	=
SiO ₂ + xH ₂ O	Min 99%	=
EDTA	Min 99%	=
H ₂ SO ₄	Min 96-98%	=

IV.1.2. Protocole de synthèse :

Partie 01 :

Etape 01:

Préparation d'aluminate de sodium NaAlO₂ :

verser 25 ml d'eau dans un récipient et 0.30g de Al₂O₃ (0.0018 mol) et poser dans même récipient 0.20g de NaOH sous agitation on ajoute après une autre fois 2.95g de NaOH (0.075 mol) avec agitation.

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITE ZSM-5



Figure IV. 1 : Préparation de NaAlO_2

Etape 02:

Verser 50 ml d'eau dans un autre récipient et 1.7 ml de H_2SO_4 (96%) (0.030 mole) ,4g de EDTA avec un agitation.

Etape 03:

25 ml de SiO_2 (0.15 mole) 30 % en masse est ajouté aux deux récipients déjà préparés (étapes 1 & 2) sous agitation pendant 5 min pour former un gel.



Figure IV.2 : La zéolithe en phase de gel

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITE ZSM-5

Etape 04:

En utilise le papier pH pour contrôler le pH.



Figure IV.3 : Papier pH

Etape 05:

Agitation pour 30 min afin d'homogénéiser le mélange.



Figure IV.4 : Agitation du mélange

Etape 06:

Sécher à 95 °C.

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITE ZSM-5

Partie 02:

Etape 01: verse la solution chaude après une semaine de séchage



Figure IV.5: Le mélange après une semaine

Etape 02 : filtration sous flux d'eau jusqu'à pH=8

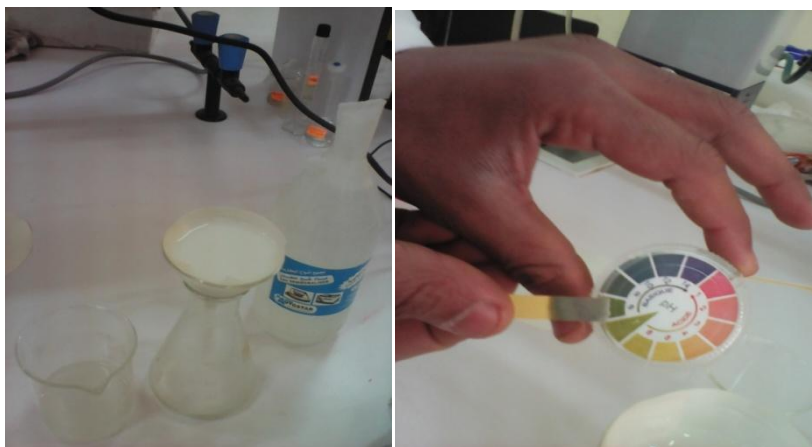


Figure IV.6 : Papier PH

Etape 03 : sous air



Figure IV.7 : Le produit sec

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITE ZSM-5

Etape 04 :

Calcination des échantillons :

Afin de pouvoir procéder à certaines analyses, il est nécessaire de calciner les produits synthétisés pour libérer la porosité occupée par les agents structurants organiques. Les calcinations sont réalisées de la manière suivante : la poudre du matériau brut de synthèse est étalée au fond d'un creuset en porcelaine (quelques dizaines de milligrammes suffisent) ,typiquement, la programmation du four est la suivante (Figure IV.8) :montée en température jusqu'à 500°C pendant 3 heures, puis palier à 500°C pendant 1 à 2heures, suivies d'une nouvelle montée à 800°C pendant 4 heures avec un palier à 800°C pendant 1 à 2 heures. Enfin, le four redescend à température ambiante (durée : 6 à 8 heures).

Toutes les calcinations ont été effectuées sous air.

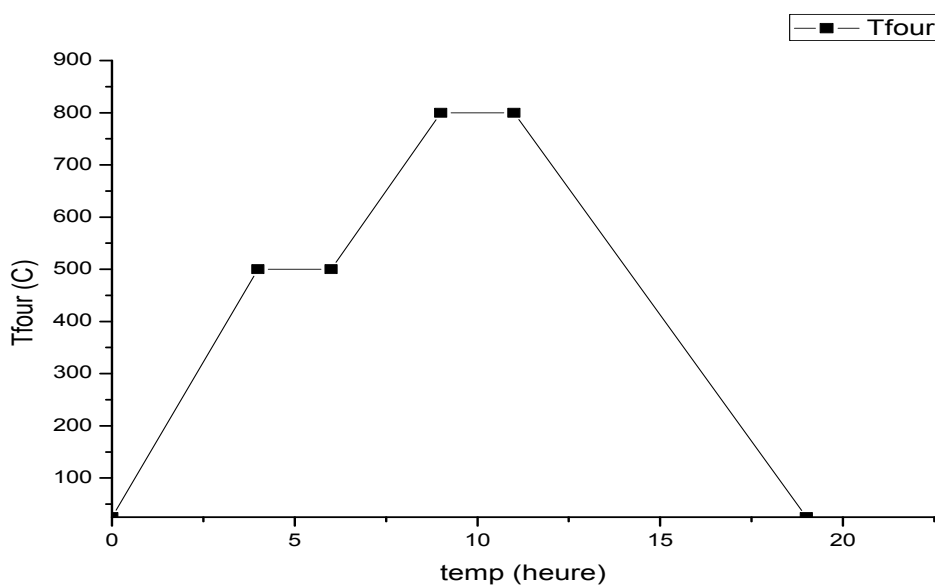


Figure IV.8 : évolution de la température de calcination

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITHE ZSM-5

IV. 2. Caractérisation des poudres :

Pour parfaire la synthèse de tous les matériaux solides microporeux ou mésoporeux, il est nécessaire de les caractériser par des méthodes et des techniques appropriées.

Ces techniques d'études des matériaux permettent de maîtriser et de contrôler parfaitement la structure cristalline et les propriétés texturales (taille des pores, surface, volume microporeux et mésoporeux...).

Ces mêmes techniques ont été déjà explorées pour préciser les modalités du processus de synthèse des matériaux mésoporeux ZSM5, et de maîtriser leur mécanisme de formation.

IV. 2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Le produit final des poudres des zéolithes synthétisées a été mis en étude par la technique de diffractométrie des rayons X en utilisant un diffractomètre des rayons X de type D8 Advance Bruker au sein du laboratoire à l'université de Biskra, l'analyse a été effectuée dans la gamme de $10-50^\circ$ pendant une heure avec le logiciel X'Pert High score (Figure IV.9) :

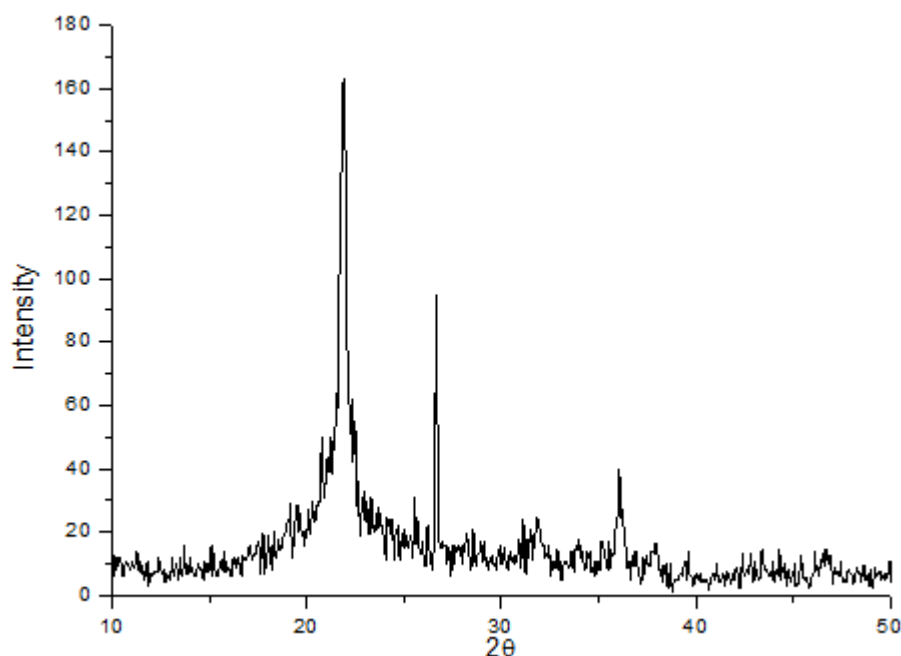


Figure IV.9 : Diffractogramme de zéolithe ZSM-5 synthétisée

- ❖ Le diffractogramme représente un grand accord avec la littérature (Figure IV.10, ...),

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITE ZSM-5

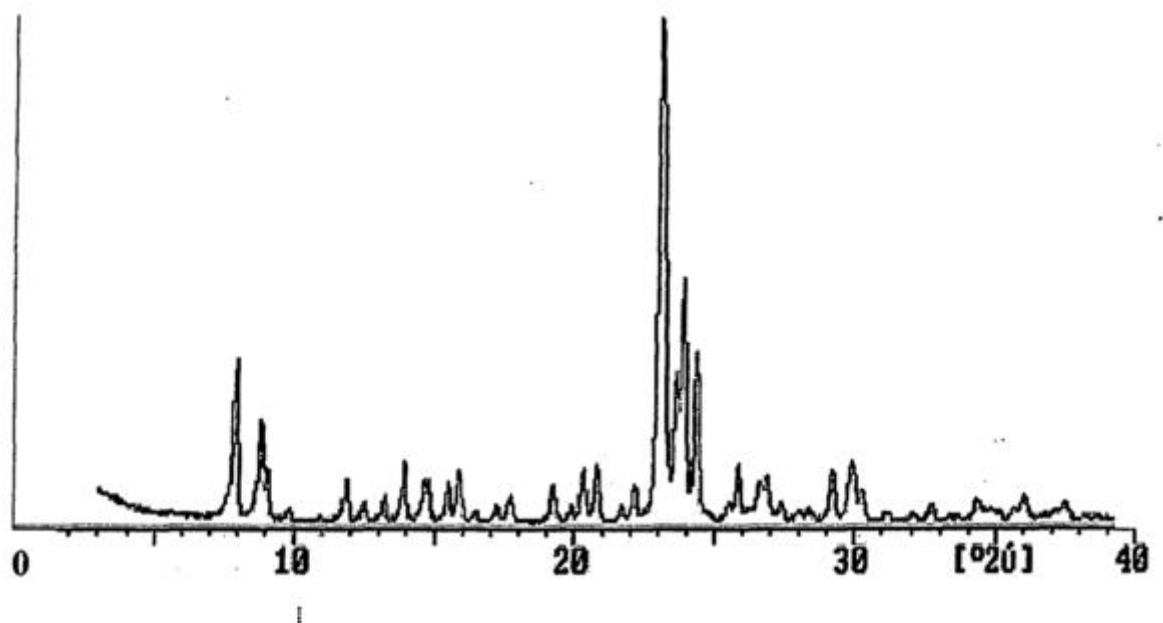


Figure IV .10 : Diffractogramme d'une zéolithe ZSM-5 [6]

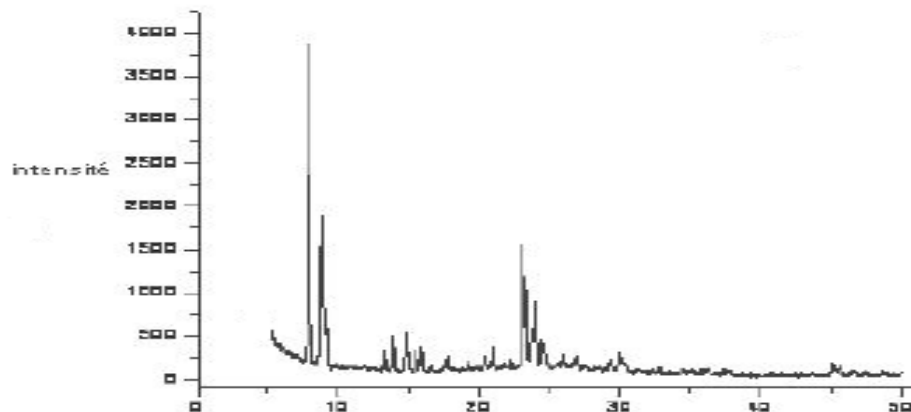


Figure IV .11 : Diffractogramme d'une zéolithe ZSM-5 [7]

- ❖ L'absence des pics parasites prouve la pureté de la phase ainsi la grande qualité de notre matériau.
- ❖ Il prouve aussi la justesse de nos choix pendant la synthèse (l'utilisation d'EDTA, élimination de quelques étapes nous apparaissent non efficaces, le choix de la température de calcination) (voir IV.2).
- ❖ D'après cette figure et à l'aide du logiciel X'pert High score ou la barre Full Prof on peut calculer – en utilisant la relation de Sherrer- la taille moyenne théorique des particules.

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITHE ZSM-5

IV. 2.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IR-TF):

Notre échantillon a été caractérisé dans l'intervalle 400 à 4000 cm^{-1} qui contient des bandes de Vibration fondamentales caractéristiques des réseaux structuraux des zéolithes ZSM-5 (Figure IV.12).

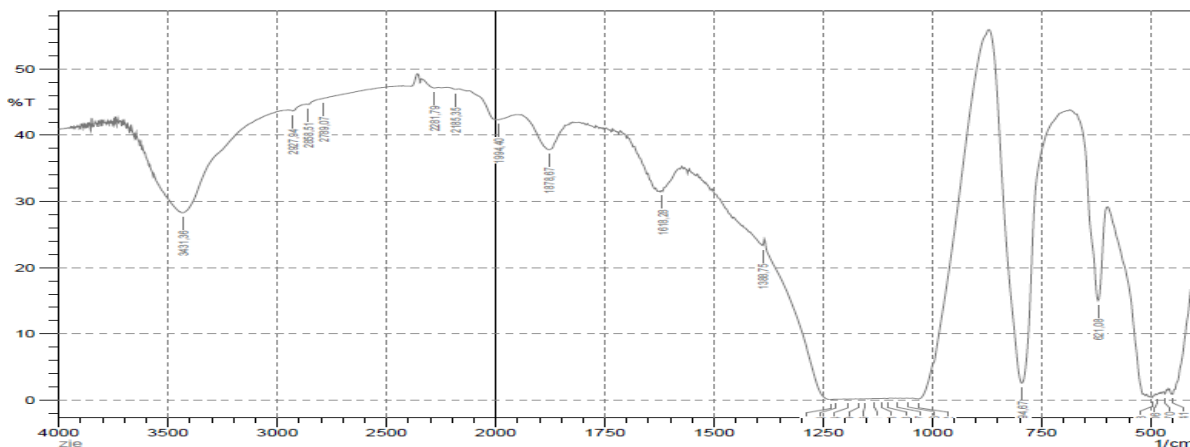


Figure IV. 12 : Spectre infrarouge de ZSM-5.

Pour tous les matériaux nous relevons les bandes d'absorption suivantes :

- ✚ Entre 450-500 cm^{-1} : vibrations de déformation de la liaison T-O (T=Si ou Al).
- ✚ 3400 cm^{-1} : bandes de déformation et de valence respectivement, relatives aux groupements (O-H).
- ✚ Entre 950-1300 cm^{-1} : bandes correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique O-T-O,
- ✚ Entre 600-720 cm^{-1} : Vibrations d'élongation symétrique O-T-O.

En plus de ces bandes conventionnelles, nous remarquons l'apparition d'une nouvelle bande entre 550 et 600 cm^{-1} . Plus ou moins intense pour les trois composites, elle caractérise les unités structurales de construction communes aux zéolithes bêta et ZSM-5 [3,4,5].

Ces résultats, associés à ceux de la diffraction des rayons X, nous amènent à conclure que les matériaux possèdent une structure mésoporeuse avec des murs *zéolithiques*.

Tableau IV.2 : comparaison des valeurs de la fréquence d'onde de la zéolithe ZSM-5 synthétisée

<i>Bandes</i>	<i>Intervalle</i>	<i>ZSM-5</i>
T-O (T=Si ou Al).	450-500 cm^{-1}	496

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE ZEOLITE ZSM-5

(O-H).	1650 cm ⁻¹ et 3000 cm ⁻¹	1878.67
O-T-O	950-1300 cm ⁻¹	1109.07-1222
O-T-O	600-720 cm ⁻¹	621.08

Chapitre V

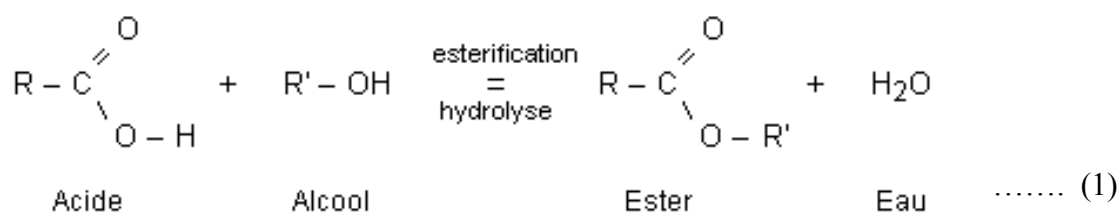
Réaction d'estérification des acides gras catalysée par la zéolithe zsm-5

CHAPITRE V : REACTION D'ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS CATALYSEE PAR LA ZEOLITHE ZSM-5

V.1.Introduction

Nous allons étudier dans ce chapitre, l'effet du catalyseur ZSM-5 sur la réaction d'estérification comparé avec l'effet de l'acide sulfurique (H_2SO_4) comme catalyseur de la même réaction.

Réaction d'estérification:



V.2. Réactif

Tableau .V.1 : Liste des réactifs utilisés dans la réaction d'estérification

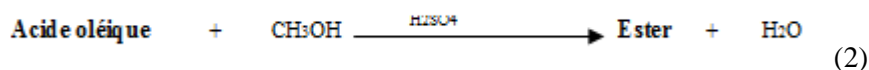
Produit	Pureté	Producteur
acide oléique	0.89-0.90%	Biochem chemopharma
Méthanol CH_3-OH	Min 99%	=
acide sulfurique (H_2SO_4)	96-98%	=

V.3. Protocol de travail

V.3.1: Estérification d'acide gras libre (acide oléique) catalysée par acide sulfurique

Etape 01 : Chauffage à Reflux

On prend 35.15ml d'acide oléique, on le met dans un chauffe ballon, on ajoute 20 ml de méthanol et 1.77 ml de l'acide sulfurique (H_2SO_4) qui joue le rôle d'un catalyseur (catalyseur homogène), on pose le chauffe ballon dans un bain marée sous une température de $70^\circ C$, connecté par un réfrigérant pour récupérer la vapeur dégagée.



- | | | |
|---------------------|----------------------|-------------------------|
| 1- réfrigérant. | 2- Ballon. | 3- Chauffe-ballon. |
| 4- Sortie de l'eau. | 5- Arrivée de l'eau. | 6- Mélange réactionnel. |
| 7- Vallet. | | |

CHAPITRE V : REACTION D'ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS CATALYSEE PAR LA ZEOLITHE ZSM-5

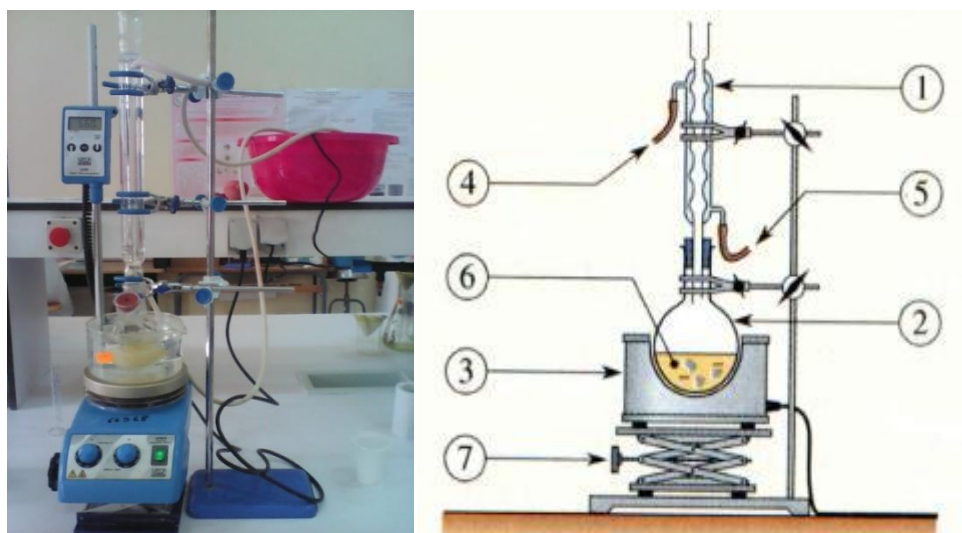


Figure V.1: Montage de réaction d'estérification

Etape 02

Après 10 minutes, on retire un échantillon initial et on répète l'opération chaque 30 minutes, pendant 3 heures.



Figure V.2: L'échantillon retiré après la réaction d'estérification

Etape 03 : Séparation de l'ester.

Après le prélevement des échantillons on les lave par l'eau distillée et on l'ajoute de BaCl_2 pour régler le pH (~ 7).

CHAPITRE V : REACTION D'ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS CATALYSEE PAR LA ZEOLITHE ZSM-5

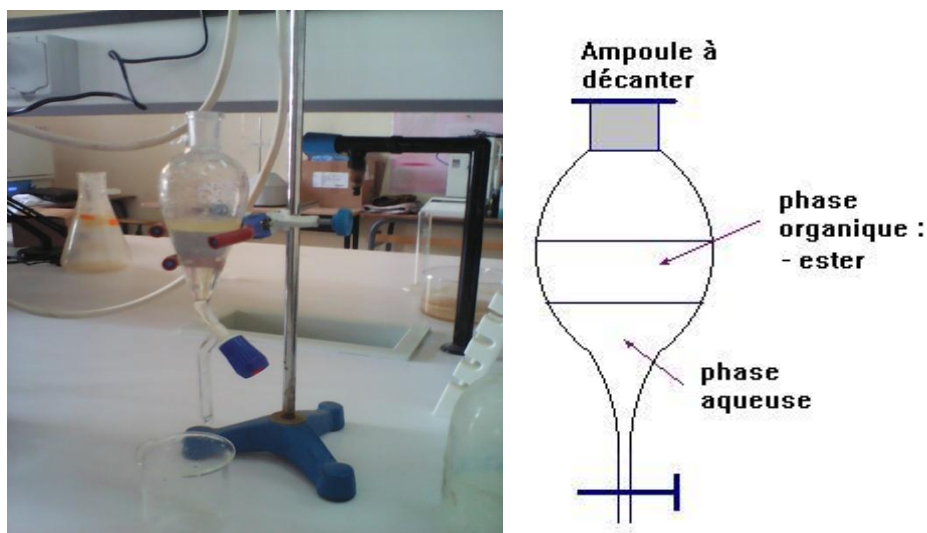


Figure V.3: Lavage d'échantillon

Etape 04

On injecte les échantillons dans le chromatographe à phase gazeuse pour déterminer la conversion de ester formes.

Tableau V.2: La conversion de l'acide oléique en oléate de méthyle en fonction du temps

Temps (min)	10	20	30	60	90	120	150	180
Conversion	60.030	71.188	72.547	73.4161	74.8274	75.488	75.6888	75.9597
%	64	53	86	7	7	9	6	6

La figure (Figure V.4) représente la conversion de l'acide oléique en oléate de méthyle par une réaction d'estérification catalysée par l'acide sulfurique (H₂SO₄) en fonction du temps, la conversion est calculée selon la relation suivante:

$$conversion \% = \frac{Quantité\ initiale\ d'\ acideol\ éique\ (mol) - Quantité\ d'\ esterform\ é\ (mol)}{Quantité\ initiale\ d'\ acideol\ éique\ (mol)} \times 100$$

.....(1)

CHAPITRE V : REACTION D'ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS CATALYSEE PAR LA ZEOLITHE ZSM-5

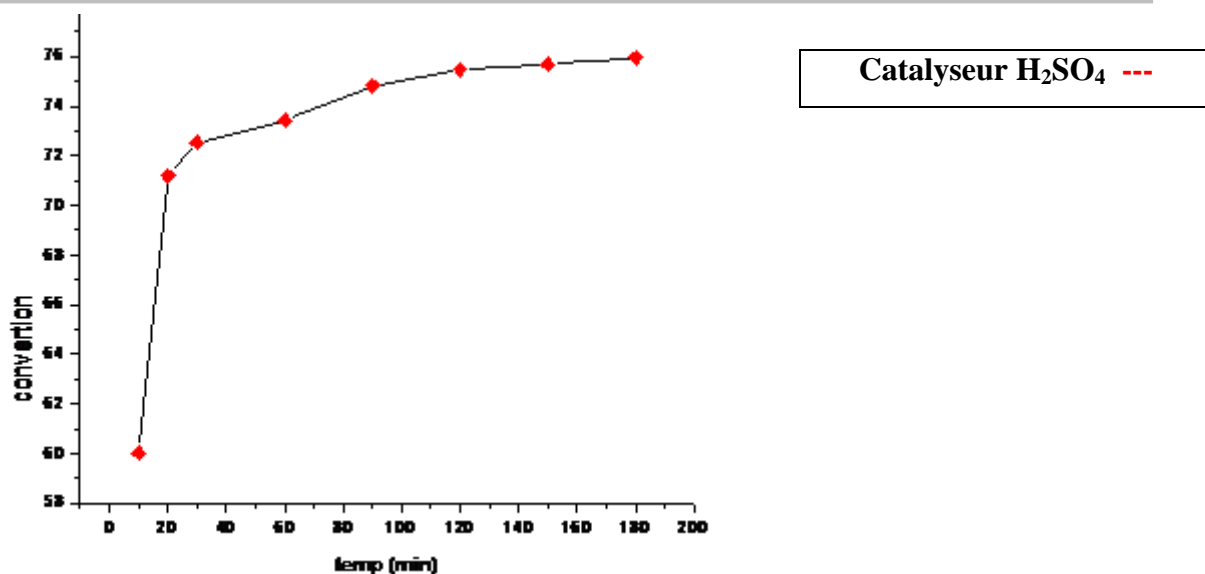
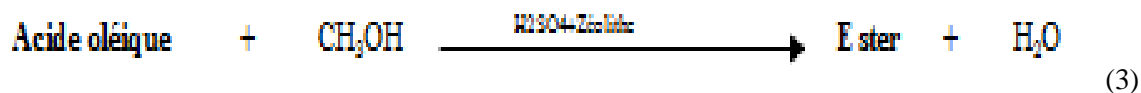


Figure V. 4: Conversion l'acide oléique en oléate de méthyle en fonction du temps

V. 3. 2. Estérification de l'acide oléique catalysée par la zéolithe synthétisée

C'est le même protocole expérimental suivi pour H₂SO₄, on ajoutant 0.4 g des poudres de zéolithe selon la réaction suivantes:



Puisque nous avons au moins deux phases différentes dans le mélange réactionnelle (catalyse hétérogène) nous sommes besoin d'effectuer une centrifugation pour les séparer (Figure V. 5)



Figure V. 5: Séparation des phases

CHAPITRE V : REACTION D'ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS CATALYSEE PAR LA ZEOLITHE ZSM-5

Le tableau suivant représente les résultats de la réaction catalysée par l'acide et la zéolithe

Tableau V.3: Le taux de conversion en fonction du temps

Temps min	10	20	30	60	90	120	150	180
Conversion %	60.172	66.450	70.458	74.208	75.723	76.521	76.531	76.5532
	68	27	13	23	24	39	58	27

Ou encore comme présenté dans la figure ci-dessous:

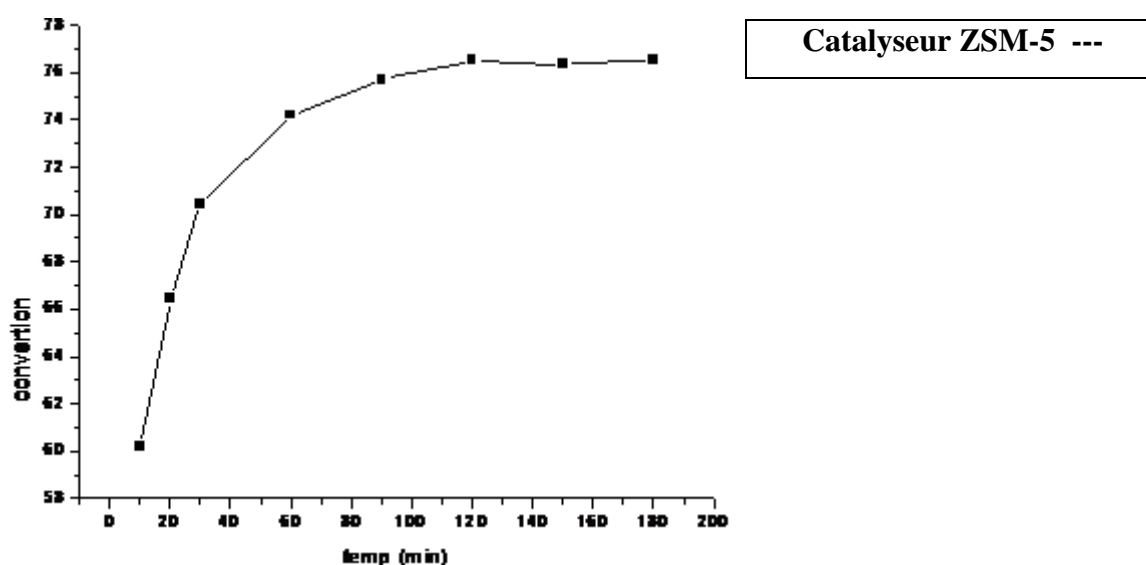


Figure V. 6: Conversion l'acide oléique en oléate de méthyle en fonction du temps

V.4. La Comparaison entre les pouvoirs catalytique des catalyseurs H_2SO_4 et ZSM-5:

Selon la figure ci-dessous, on distingue deux périodes différentes:

- 1- Période de 0- 50 min: Supériorité d'acide sulfurique.
- 2- Période au-delà de 50min: Supériorité de zéolithe ZSM-5.

Ce résultat peut être expliqué par le temps nécessaire au zéolithe pour la dissociation des liaisons formées entre l'aluminium et le silicium c'est-à-dire le catalyseur solide joue le rôle d'acide de Lewis en double activité (Al et Si).

CHAPITRE V : REACTION D'ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS CATALYSEE PAR LA ZEOLITHE ZSM-5

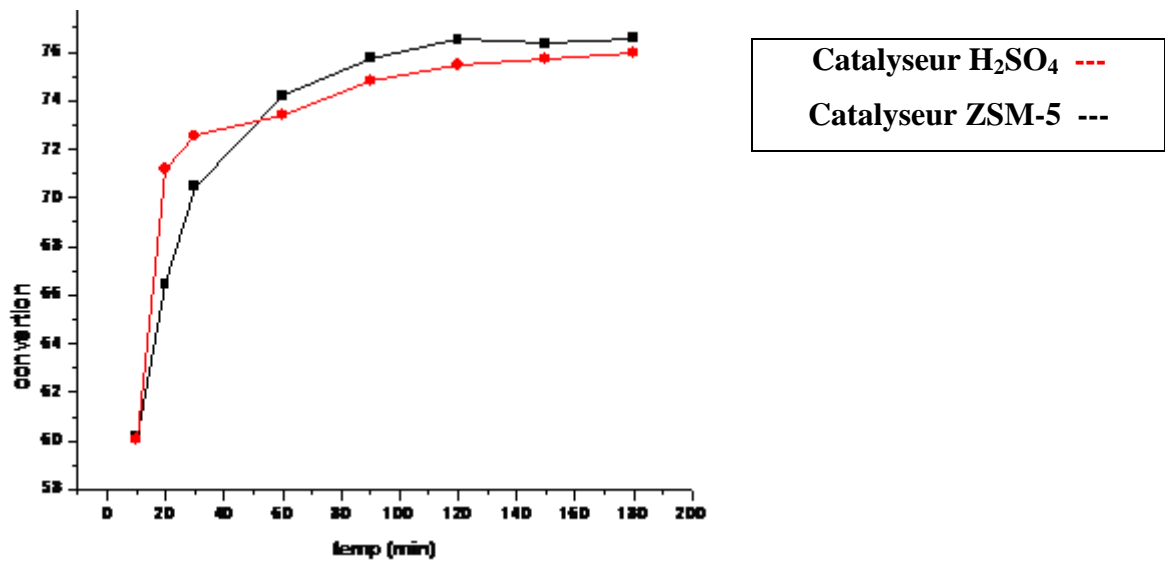


Figure V. 7: Conversion l'acide oléique en oléate de méthyle en fonction du temps

V.5.Conclusion

On peut annoncer que notre zéolithe est plus efficace que l'acide sulfurique en tant que catalyseur de la réaction d'estérification mais il est besoin au moins de 50 minutes pour fonctionner en pleine pouvoir sous une température de 70°C.

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

Le but du présent travail est de synthétiser l'une des zéolithes les plus connues et les plus utilisées à l'échelle industrielle qui est la ZSM-5. Cette synthèse est effectuée en utilisant un d'oxyde d'aluminium à la place de la source conventionnelle qui est la solution d'aluminates de sodium et aussi à partir de la silice.

L'étape suivante de ce travail est la caractérisation de cette zéolithe par DRX et FTIR. La diffraction des rayons X a permis d'étudier la structure cristalline de la zéolithe synthétisée et la spectroscopie infrarouge a permis une étude des caractéristiques vibrationnelles de celle-ci. Les résultats de caractérisation des zéolithes investiguées ont été comparés avec ceux de la littérature. Ces résultats coïncident de manière excellente avec celles de la littérature et montrent que cette synthèse est effectuée avec succès sur la zéolithe ZSM-5

Enfin, nous avons appliqué la zéolithe synthétisée à la réaction d'estérification des acides gras catalysée, ce dernier est classifié parmi l'un des acides relativement toxiques et les plus polluants, le choix de cet élément a été motivé par son caractère nocif pour la santé et l'environnement.

On recommande à la fin de ce mémoire de continuer les travaux sur cette zéolithe par l'étude détaillée et optimisée des paramètres opérationnels (température, rapport molaire, temps de contact, etc.) de la réaction d'estérification des acides gras, mais aussi des autres réaction d'éliminer des acides gras. Finalement, on espère que cette étude soit prise comme référence pour les étudiants dans le but de poursuivre d'autres futures recherches futuristes dans le domaine de la synthèse des zéolithes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques.

- [1] Cronstedt A.F. *Akadhandl.* CRC press Stockholm. 1756, 18 , 120.
- [2] santikulprathipanja. *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Wiley-VCH. London Grande-Bretagne. 2010,3.
- [3] Christie T, Brathwaite B, Thompson B. *Mineral commodity report 23 – zeolites*. New Zealand Mining 2002 ; 31 :16-24.
- [4] Florence LU CHEZ. Thèse de doctorat .*Séparation de charges de molécules aromatiques insérées dans des zéolithes à canaux – application à la formation de clusters d'argent intrazéolithéque*. Université des sciences et technologies de LILLE. France 2010, 21,22.
- [5] Barrer RM. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic press. London, Grande-Bretagne. 1978.
- [6] Jens Weitkamp, LotharPuppe. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Springer-verlag. Berlin, Germany. 1999, 4.
- [7] J.Čejka, H.vanBekum. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. Gulf professionalpublishing Elsevier. Prague, CzechRepublic. 2005, 2.
- [8] Subhash Bhatia. *Zeolite Catalysts: Principles and Applications*. Library of congress cataloging in publication data, CRC press. Florida,USA. 1990, 1.
- [9] Mathias DODIN. Thèse de doctorat. *Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux*. Université de Haute Alsace. France .2010, 1, 5-10, 60,61.
- [10] William Alexander Deer, Robert Andrew Howie.*Rock-forming Minerals*. Geological Society of London. London-grande Bretagne. Vol.4B. 2004,651.
- [11] (IZA) international zéolithes association, *commission de structure*, site officiel : <http://www.iza-online.org/>.
- [12] Sébastien ROUSTEL. *Zéodratation*. Techniques de l'Ingénieur. Vol.f3010. Paris – France. 2011 ,2.
- [13] Nicolas BRODU. Thèse de doctorat. *Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux*. Université de Toulouse. France. 2012, 09, 11,14.
- [14] Siti Aida Binti Ibrahim. Mémoire de master. *Synthesis and Characterization of Zeolites from Sodium Aluminosilicate Solution*. University Malaysia Sabah. Malaisie. 2007, 02.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [15] KUHN philippe. Thèse de doctorat. *Zéolithes et chimie organique : élaboration de nouvelles voies de synthèses vertes*. Université de strasbourg. France. 2011, 3-4.
- [16]Loewenstien W. *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates* Am. Mineral. Brazil. 1954, 30,92.
- [17]Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. CRC Press. New York - U.S.A. 2003, 01,05,09,68 .
- [18] Florence LU CHEZ. Thèse de doctorat *.Séparation de charges de molécules aromatiques insérées dans des zéolithes à canaux – application à la formation de clusters d'argent intrazéolithéque*. Université des sciences et technologies de LILLE. France 2010, 21,22.
- [19]Lama ITANI. Thèse de doctorat. *Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques*. Université de Haute Alsace. France. 2010, 19-21, 72.
- [20]Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. *AtlAs of Zeolite frAmework types*. Elsevier B.V. Zurich, Switzerland. German. 2007, 03.
- [21] Stéphanie PEGA. Thèse de doctorat. *Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application à la catalyse acide*. Université Pierre Et Marie Curie. Paris – France. 2008,24.
- [22] José Gregorio BiomorgiMuzattiz. Thèse de doctorat. « *Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés* ». Université de Toulouse III. France. 2010,47.
- [23] Romain BEAUCHET. Thèse de doctorat. *Oxydation Catalytique de Divers Composés Organiques Volatils (Cov) à l'aide de Catalyseurs Zeolithiques*. Université de Poitiers. France. 2008,30-32,35.
- [24]. C. Marcilly, *Catalyse acido-basique Application au raffinage et à la pétrochimie*. Technip ed. Vol. 1. 2003, Paris.
- [25]. A. Corma, Chem. Rev., (97), 1997, 2373-2420.
- [26]. D.D. Kragten, *et al.*, J. Phys. Chem. B, (107), 2003, 10006-10016.
- [27]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, Angewandte Chemie International Edition, (43), 2004, 4562-4564.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [28]. S. Yang, A. Navrotsky, D.J. Wesolowski, and J.A. Pople, *Chem. Mater.*, (16), 2004, 210-219.
- [29]. C.S. Cundy, J.O. Forrest, and R.J. Plaisted, *Microporous and Mesoporous Materials*, (66), 2003, 143-156.
- [30]. S. Yang and A. Navrotsky, *Chem. Mater.*, (14), 2002, 2803-2811.
- [31]. C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, P.A. Jacobs, and J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, (103), 1999, 11021-11027.
- [32]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, (103), 1999, 4965-4971.
- [33]. B.J. Schoeman, *Zeolites*, (18), 1997, 97-105.
- [34]. C.S. Tsay and A.S.T. Chiang, *Microporous and Mesoporous Materials*, (26), 1998, 89-99.
- [35]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, (40), 2001, 2637.
- [36]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *Chemistry - A European Journal*, (11), 2005, 4306-4313.
- [37]. T.M. Davis, *et al.*, *Nature Materials*, (5), 2006, 400-408.
- [38]. H. Ramanan, E. Kokkoli, and M. Tsapatsis, *Angewandte Chemie International Edition*, (43), 2004, 4558-4561.
- [39]. H. Yang, R.I. Walton, S. Antonijevic, S. Wimperis, and A.C. Hannon, *J. Phys. Chem. B*, (108), 2004, 8208-8217.
- [40]. S. Mintova, N.H. Olson, J. Senker, and T. Bein, *Angewandte Chemie International Edition*, (41), 2002, 2558-2561.
- [41]. L. Tosheva and V.P. Valtchev, *Chem. Mater.*, (17), 2005, 2494-2513.
- [42]. A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, *Zeolites*, (15), 1995, 611-619.
- [43]. R. Van Grieken, J.L. Soletto, J.M. Menéndez, and J.A. Melero, *Microporous and Mesoporous Materials*, (39), 2000, 135-147.
- [44]. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, (114), 1992, 10834.
- [45] Michel Guisnet et R. Fernando Ramôa. *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. EDP Sciences. Paris – France. 2006, 23,24.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [46] Bogdan HARBUZARU. Thèse de doctorat. *Preparation de Structurants Organiques et leur Engagement en Synthèse Hydrothermale de Zeolithes*. Université de Haute Alsace. France. 2003. 15-28.
- [47] Emmanuel Aubert. Thèse de doctorat. *Etude des Interactions de Molécules Hôte dans des Zéolithes par Diffraction des Rayons X à Haute Résolution*. Université Henri Poincaré, Nancy-I. France. 2003.13
- [48] Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro. *Les Zéolithes, un Nanomonde au Service de la Catalyse*. EDP Sciences. France. 24-26.
- [49] Gauthier WINÉ. Thèse de doctorat. *Synthèse de Zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des Nanotubes de Carbone. Application à la Réaction d'Acylation de Friedel-Crafts*. Université Louis Pasteur de Strasbourg. France. 2004. 5,6 .
- [50] J. P. Eberhart, Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons (1991).
- [51] H. M. Rietveld, Acta. Crystallogr., 151 (1967), p. 22.
- [52] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, Ed. J. Galy, Toulouse, France, 127 (1990).
- [53] R. Kamel, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Sr et Ce), Thèse de doctorat es-Sciences en physique, 2008, Université Mouloud Maamri, Tizi-Ouzou .
- [54] Liu Y, Lotero E, Goodwin Jr JG. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. J Catal 2006;243:221–8.
- [55] Yadav GD, Thathagar MB. Esterification of maleic acid with ethanol over cation exchange resin catalysts. React Funct Polym 2002;52:99–110.
- [56] Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. Fuel 2007;86:906–10.
- [57] Mbaraka IK, Radu DR, Lin VS-Y, Shanks BH. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. J Catal 2003;219:329–36.
- [58] Marchetti JM, Errazu AF. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. Biomass Bioenerg 2008;32:892–5.
- [59] Tanagaki A, Toda M, Okamura M, Kondo JN, Hayashi S, Domen K, et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. Catal Today 2006;116:157–61.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [60] López DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin Jr JG. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: effect of calcination temperature. *J Catal* 2007;247:43–50.
- [61] Biz S, White MG. Effect of post-synthesis hydrothermal treatments on the adsorptive volume of surfactant-templated mesostructures. *Micropor Mesopor Mater* 2000;40:159–71.
- [62] Ni J, Meunier FC. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. *Appl Catal A: Gen* 2007;333:122–30.
- [63] Ramu S, Lingaiah N, Prabhavathi Devi BLA, Prasad RBN, Suryanarayana I, Sai Prasad PS. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. *Appl Catal A: Gen* 2004;276:163–8.
- [64] Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc* 1992;114:10834–43.
- [65] Twaiq F, Zabidi NAM, Mohamed AR, Bhatia S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel Process Technol* 2003;84:105–20.
- [66] Selvaraj M, Jeon SH, Han J, Sinha PK, Lee TG. A novel route to produce 4-tbutyltoluene by t-butylation of toluene with t-butylalcohol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. *Appl Catal A: Gen* 2005;286:44–51.
- [67] Climent MJ, Corma A, Iborra S, Miguel S, Primo J, Rey F. Mesoporous materials as catalysts for the production of chemicals: synthesis of alkyl glucosides on MCM-41. *J Catal* 1999;183:76–82.
- [68] Barrault J, Pouilloux Y, Clacens JM, Vanhove C, Bancquart S. Catalysis and fine chemistry. *Catal Today* 2002;75:177–81
- [69] Wloch J, Rozwadowski M, Lezanska M, Erdmann K. Analysis of the pore structure of the MCM-41 materials. *Appl Surf Sci* 2002;191:368–74.
- [70] Bhagiyalakshmi M, Shanmugapriya K, Palanichamy M, Arabindoo B, Murugesan V. Esterification of maleic anhydride with methanol over solid acid catalysts: a novel route for the production of heteroesters. *Appl Catal A: Gen* 2004;267:77–86.
- [71] Shylesh S, Samuel PP, Singh AP. Synthesis of hydrothermally stable aluminium-containing ethane-silica hybrid mesoporous materials using different aluminium sources. *Micropor Mesopor Mater* 2007;100:250–8.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [72] M, Naudet. Manuel des corps gras, 1992, tome 1, Lavoisier, Paris.
- [73] N. Pestes and J. Stanislaw, '*Piston Ring Deposits when Using Vegetable Oil as Fuels*', J. Testing Eval, Vol. 12, N°2, pp. 61 - 68, 1984.
- [74] Q. Zhang, M. Feldman and C. Peterson, '*Diesel Engine Durability when Fuelled with Methyl Ester of Winter Rapeseed Oil*', ASAE Paper, N°88-1562, St. Joseph Michigan, ASAE, 1988,
- [75] M. Formo, '*Ester Reactions of Fatty Materials*', JAOCS, 31, 11, 548-559, 1954.
- [76] U. Schuchardt, R. Serchelia and M. Matheus, '*Transesterification of Vegetable Oils*', Review, Journal Brazilian Chemical Society, Vol. 9, N°1, pp. 199 - 210, 1998.
- [77] Kirumakki SR, Nagaraju N, Chary KVR. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites HB, HY and HZSM5. Appl Catal A: Gen 2006;299:185–92.
- [78] Jermy BR, Pandurangan A. Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols. Appl Catal A: Gen 2005;288:25–33.
- [79] Palani A, Pandurangan A. Esterification of terephthalic with methanol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. J Mol Cat A: Chem 2006; 245:101–5.
- [80] Tanaka K, Yoshikawa R, Ying C, Kita H, Okamoto KI. Application of zeolite membranes to esterification reactions. Catal Today 2001;67:121–5.
- [81] Chung K-H, Chang D-R, Park B-G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. Bioresource Technol 2008;99:7438–43.
- [82] Colin S. Cundy, Paul A. Cox, Microporous and Mesoporous Materials 82 (2005) 1–78.
- [83] L. D. Rollman and E. W. Valyocsik, "Zeolite Molecular Sieves," Inorganic Syntheses and the catalytic reaction, 22, (1983) 61-68.
- [84] Y. Liu, W. Zhang and T. J. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc., 2000,122, 8791.
- [85] Y. Liu, W. Zhang and T. J. Pinnavaia, Angew. Chem., Int. Ed, 2001, 40, 1255.
- [86] Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao and F. S. Xiao, Angew. Chem., Int. Ed., 2001, 40, 1258; J. Mater. Chem., 2002. 14, 2536; Y. Sun. Y. Han, L. Yuan, S. Ma, D. Jiang and F. S. Xiao, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 1853.
- [87] EvaBarea, Nicolas Bats, Patrick Bourges, Avelino Corma, IVcente Fornes, Emmanuelle Guillon, Méthode de synthèse de métalloaluminosilicate cristallisé par synthèse directe, Institut Francais Du Petrole, date de pub. : 16 nov. 2005, date d'enregistrement : 26 Avr. 2005, Brevet N° : EP 1595846 A2

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[88] Boukoussa Bouhadjar, *Synthèse de matériaux composites zéolithes/MCM-48 Application dans la réaction de benzoylation de l'anisole*, Mémoire de magister, Université d'Oran Es-senia, 2004.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques.

- [1] Cronstedt A.F. *Akadhandl.* CRC press Stockholm. 1756, 18, 120.
- [2] santikulprathipanja. *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Wiley-VCH. London Grande-Bretagne. 2010,3.
- [3] Christie T, Brathwaite B, Thompson B. *Mineral commodity report 23 – zeolites*. New Zealand Mining 2002 ; 31 :16-24.
- [4] Florence LU CHEZ. Thèse de doctorat. *Séparation de charges de molécules aromatiques insérées dans des zéolithes à canaux – application à la formation de clusters d'argent intrazéolithéque*. Université des sciences et technologies de LILLE. France 2010, 21,22.
- [5] Barrer RM. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic press. London, Grande-Bretagne. 1978.
- [6] Jens Weitkamp, Lothar Puppe. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Springer-verlag. Berlin, Germany. 1999, 4.
- [7] J.Čejka, H.vanBekum. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. Gulf professional publishing Elsevier. Prague, Czech Republic. 2005, 2.
- [8] Subhash Bhatia. *Zeolite Catalysts: Principles and Applications*. Library of congress cataloging in publication data, CRC press. Florida, USA. 1990, 1.
- [9] Mathias DODIN. Thèse de doctorat. *Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux*. Université de Haute Alsace. France .2010, 1, 5-10, 60,61.
- [10] William Alexander Deer, Robert Andrew Howie. *Rock-forming Minerals*. Geological Society of London. London-grande Bretagne. Vol.4B. 2004,651.
- [11] (IZA) international zéolithes association, *commission de structure*, site officiel : <http://www.iza-online.org/>.
- [12] Sébastien ROUSTEL. *Zéodratation*. Techniques de l'Ingénieur. Vol.f3010. Paris – France. 2011 ,2.
- [13] Nicolas BRODU. Thèse de doctorat. *Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux*. Université de Toulouse. France. 2012, 09, 11,14.
- [14] Siti Aida Binti Ibrahim. Mémoire de master. *Synthesis and Characterization of Zeolites from Sodium Aluminosilicate Solution*. University Malaysia Sabah. Malaisie. 2007, 02.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [15] KUHN philippe. Thèse de doctorat. *Zéolithes et chimie organique : élaboration de nouvelles voies de synthèses vertes*. Université de strasbourg. France. 2011, 3-4.
- [16]Loewenstien W. *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates* Am. Mineral. Brazil. 1954, 30,92.
- [17]Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. CRC Press. New York - U.S.A. 2003, 01,05,09,68 .
- [18] Florence LU CHEZ. Thèse de doctorat *.Séparation de charges de molécules aromatiques insérées dans des zéolithes à canaux – application à la formation de clusters d'argent intrazéolithéque*. Université des sciences et technologies de LILLE. France 2010, 21,22.
- [19]Lama ITANI. Thèse de doctorat. *Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques*. Université de Haute Alsace. France. 2010, 19-21, 72.
- [20]Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. *AtlAs of Zeolite frAmework types*. Elsevier B.V. Zurich, Switzerland. German. 2007, 03.
- [21] Stéphanie PEGA. Thèse de doctorat. *Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application à la catalyse acide*. Université Pierre Et Marie Curie. Paris – France. 2008,24.
- [22] José Gregorio BiomorgiMuzattiz. Thèse de doctorat. « *Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés* ». Université de Toulouse III. France. 2010,47.
- [23] Romain BEAUCHET. Thèse de doctorat. *Oxydation Catalytique de Divers Composés Organiques Volatils (Cov) à l'aide de Catalyseurs Zeolithiques*. Université de Poitiers. France. 2008,30-32,35.
- [24]. C. Marcilly, *Catalyse acido-basique Application au raffinage et à la pétrochimie*. Technip ed. Vol. 1. 2003, Paris.
- [25]. A. Corma, Chem. Rev., (97), 1997, 2373-2420.
- [26]. D.D. Kragten, *et al.*, J. Phys. Chem. B, (107), 2003, 10006-10016.
- [27]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, Angewandte Chemie International Edition, (43), 2004, 4562-4564.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [28]. S. Yang, A. Navrotsky, D.J. Wesolowski, and J.A. Pople, *Chem. Mater.*, (16), 2004, 210-219.
- [29]. C.S. Cundy, J.O. Forrest, and R.J. Plasted, *Microporous and Mesoporous Materials*, (66), 2003, 143-156.
- [30]. S. Yang and A. Navrotsky, *Chem. Mater.*, (14), 2002, 2803-2811.
- [31]. C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, P.A. Jacobs, and J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, (103), 1999, 11021-11027.
- [32]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, (103), 1999, 4965-4971.
- [33]. B.J. Schoeman, *Zeolites*, (18), 1997, 97-105.
- [34]. C.S. Tsay and A.S.T. Chiang, *Microporous and Mesoporous Materials*, (26), 1998, 89-99.
- [35]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, (40), 2001, 2637.
- [36]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *Chemistry - A European Journal*, (11), 2005, 4306-4313.
- [37]. T.M. Davis, *et al.*, *Nature Materials*, (5), 2006, 400-408.
- [38]. H. Ramanan, E. Kokkoli, and M. Tsapatsis, *Angewandte Chemie International Edition*, (43), 2004, 4558-4561.
- [39]. H. Yang, R.I. Walton, S. Antonijevic, S. Wimperis, and A.C. Hannon, *J. Phys. Chem. B*, (108), 2004, 8208-8217.
- [40]. S. Mintova, N.H. Olson, J. Senker, and T. Bein, *Angewandte Chemie International Edition*, (41), 2002, 2558-2561.
- [41]. L. Tosheva and V.P. Valtchev, *Chem. Mater.*, (17), 2005, 2494-2513.
- [42]. A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, *Zeolites*, (15), 1995, 611-619.
- [43]. R. Van Grieken, J.L. Soletto, J.M. Menéndez, and J.A. Melero, *Microporous and Mesoporous Materials*, (39), 2000, 135-147.
- [44]. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, (114), 1992, 10834.
- [45] Michel Guisnet et R. Fernando Ramôa. *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. EDP Sciences. Paris – France. 2006, 23,24.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [46] Bogdan HARBUZARU. Thèse de doctorat. *Preparation de Structurants Organiques et leur Engagement en Synthèse Hydrothermale de Zeolithes*. Université de Haute Alsace. France. 2003. 15-28.
- [47] Emmanuel Aubert. Thèse de doctorat. *Etude des Interactions de Molécules Hôte dans des Zéolithes par Diffraction des Rayons X à Haute Résolution*. Université Henri Poincaré, Nancy-I. France. 2003.13
- [48] Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro. *Les Zéolithes, un Nanomonde au Service de la Catalyse*. EDP Sciences. France. 24-26.
- [49] Gauthier WINÉ. Thèse de doctorat. *Synthèse de Zéolithe BETA sur du β -SiC et dans des Nanotubes de Carbone. Application à la Réaction d'Acylation de Friedel-Crafts*. Université Louis Pasteur de Strasbourg. France. 2004. 5,6 .
- [50] J. P. Eberhart, Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons (1991).
- [51] H. M. Rietveld, Acta. Crystallogr., 151 (1967), p. 22.
- [52] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, Ed. J. Galy, Toulouse, France, 127 (1990).
- [53] R. Kamel, Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques du $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Sr et Ce), Thèse de doctorat es-Sciences en physique, 2008, Université Mouloud Maamri, Tizi-Ouzou .
- [54] Liu Y, Lotero E, Goodwin Jr JG. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. J Catal 2006;243:221–8.
- [55] Yadav GD, Thathagar MB. Esterification of maleic acid with ethanol over cation exchange resin catalysts. React Funct Polym 2002;52:99–110.
- [56] Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. Fuel 2007;86:906–10.
- [57] Mbaraka IK, Radu DR, Lin VS-Y, Shanks BH. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. J Catal 2003;219:329–36.
- [58] Marchetti JM, Errazu AF. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. Biomass Bioenerg 2008;32:892–5.
- [59] Tanagaki A, Toda M, Okamura M, Kondo JN, Hayashi S, Domen K, et al. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. Catal Today 2006;116:157–61.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [60] López DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin Jr JG. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: effect of calcination temperature. *J Catal* 2007;247:43–50.
- [61] Biz S, White MG. Effect of post-synthesis hydrothermal treatments on the adsorptive volume of surfactant-templated mesostructures. *Micropor Mesopor Mater* 2000;40:159–71.
- [62] Ni J, Meunier FC. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. *Appl Catal A: Gen* 2007;333:122–30.
- [63] Ramu S, Lingaiah N, Prabhavathi Devi BLA, Prasad RBN, Suryanarayana I, Sai Prasad PS. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. *Appl Catal A: Gen* 2004;276:163–8.
- [64] Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc* 1992;114:10834–43.
- [65] Twaiq F, Zabidi NAM, Mohamed AR, Bhatia S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel Process Technol* 2003;84:105–20.
- [66] Selvaraj M, Jeon SH, Han J, Sinha PK, Lee TG. A novel route to produce 4-tbutyltoluene by t-butylation of toluene with t-butylalcohol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. *Appl Catal A: Gen* 2005;286:44–51.
- [67] Climent MJ, Corma A, Iborra S, Miguel S, Primo J, Rey F. Mesoporous materials as catalysts for the production of chemicals: synthesis of alkyl glucosides on MCM-41. *J Catal* 1999;183:76–82.
- [68] Barrault J, Pouilloux Y, Clacens JM, Vanhove C, Bancquart S. Catalysis and fine chemistry. *Catal Today* 2002;75:177–81
- [69] Wloch J, Rozwadowski M, Lezanska M, Erdmann K. Analysis of the pore structure of the MCM-41 materials. *Appl Surf Sci* 2002;191:368–74.
- [70] Bhagiyalakshmi M, Shanmugapriya K, Palanichamy M, Arabindoo B, Murugesan V. Esterification of maleic anhydride with methanol over solid acid catalysts: a novel route for the production of heteroesters. *Appl Catal A: Gen* 2004;267:77–86.
- [71] Shylesh S, Samuel PP, Singh AP. Synthesis of hydrothermally stable aluminium-containing ethane-silica hybrid mesoporous materials using different aluminium sources. *Micropor Mesopor Mater* 2007;100:250–8.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [72] M, Naudet. Manuel des corps gras, 1992, tome 1, Lavoisier, Paris.
- [73] N. Pestes and J. Stanislaw, '*Piston Ring Deposits when Using Vegetables Oil as Fuels*', J. Testing Eval, Vol. 12, N°2, pp. 61 - 68, 1984.
- [74] Q. Zhang, M. Feldman and C. Peterson, '*Diesel Engine Durability when Fuelled with Methyl Ester of Winter Rapeseed Oil*', ASAE Paper, N°88-1562, St. Joseph Michigan, ASAE, 1988,
- [75] M. Formo, '*Ester Reactions of Fatty Materials*', JAOCS, 31, 11, 548-559, 1954.
- [76] U. Schuchardt, R. Serchelia and M. Matheus, '*Transesterification of Vegetable Oils*', Review, Journal Brazilian Chemical Society, Vol. 9, N°1, pp. 199 - 210, 1998.
- [77] Kirumakki SR, Nagaraju N, Chary KVR. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites HB, HY and HZSM5. Appl Catal A: Gen 2006;299:185–92.
- [78] Jermy BR, Pandurangan A. Catalytic application of Al-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols. Appl Catal A: Gen 2005;288:25–33.
- [79] Palani A, Pandurangan A. Esterification of terephthalic with methanol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. J Mol Cat A: Chem 2006; 245:101–5.
- [80] Tanaka K, Yoshikawa R, Ying C, Kita H, Okamoto KI. Application of zeolite membranes to esterification reactions. Catal Today 2001;67:121–5.
- [81] Chung K-H, Chang D-R, Park B-G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. Bioresource Technol 2008;99:7438–43.
- [82] Colin S. Cundy, Paul A. Cox, Microporous and Mesoporous Materials 82 (2005) 1–78.
- [83] L. D. Rollman and E. W. Valyocsik, "Zeolite Molecular Sieves," Inorganic Syntheses and the catalytic reaction, 22, (1983) 61-68.
- [84] Y. Liu, W. Zhang and T. J. Pinnavaia, J. Am. Chem. Soc., 2000,122, 8791.
- [85] Y. Liu, W. Zhang and T. J. Pinnavaia, Angew. Chem., Int. Ed, 2001, 40, 1255.
- [86] Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao and F. S. Xiao, Angew. Chem., Int. Ed., 2001, 40, 1258; J. Mater. Chem., 2002. 14, 2536; Y. Sun. Y. Han, L. Yuan, S. Ma, D. Jiang and F. S. Xiao, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 1853.
- [87] EvaBarea, Nicolas Bats, Patrick Bourges, Avelino Corma, IVcente Fornes, Emmanuelle Guillon, Méthode de synthèse de métalloaluminosilicate cristallisé par synthèse directe, Institut Francais Du Petrole, date de pub. : 16 nov. 2005, date d'enregistrement : 26 Avr. 2005, Brevet N° : EP 1595846 A2

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[88] Boukoussa Bouhadjar, *Synthèse de matériaux composites zéolithes/MCM-48 Application dans la réaction de benzoylation de l'anisole*, Mémoire de magister, Université d'Oran Es-senia, 2004.

RESUME

Parmi les symptômes majeurs qui affecte le pétrole brut lors de son distillation pour obtenir les produits finaux ce sont les acides gras libres (AGL) qui diminuent la qualité d'huile et par conséquent un rendement minimum dans le terme des produits, Nous avons proposé une solution à ce problème en utilisant les matériaux zéolithes déjà utilisé comme catalyseurs dans le domaine du reformage catalytique pour augmenter l'indice d'octane, c'est l'estérification de ces acides pour les convertir en biodiesel (ester alcoolique). Les zéolithes ZSM-5 sont synthétisées par une méthode conventionnelle modifiée et caractérisées par DRX et TF IR.

Mots Clés: Zéolithes ZSM-5, Estérification, Acide gras, acide oléique.

ABSTRACT

From the major symptoms which affect the oil in its distillation to get final productions is the Free Fatty Acids (FFA) which increase the quality this oil productions. We proposed a solution to this problem with alcoholic esterification to get biodiesel (Ester) catalyzed with zéolithe materials. This material is synthesized by modified conventional method and characterized with XRD and FT IR.

Key Words: Zeolites, ZSM-5, Esterification, Fatty acids, oleic acid.

الملخص

من بين المشاكل الأساسية التي يعانيتها البترول الخام أثناء عملية تقطيره للحصول على منتجاته هي وجود الأحماض الدهنية الحرة التي تؤثر بشدة في مردوده كما ونوعا . في هذا العمل اقترحنا حلا يتمثل في أسترة هذه الأحماض للحصول على الاستر الذي هو وقود حيوي حيث تم تحفيز التفاعل بمادة الزيوليت المستخدم أصلا في التكرير كمحفز . هذه المادة تم تصنيعها من طرفنا بطريقة تقليدية معدلة ودراسة خصائصها باستخدام حيود الأشعة السينية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء .

الكلمات المفتاحية: الزيوليت ، الاسترة ، الأحماض الدهنية ، حمض الزيتونيك