

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie physique organique

PREPARATION ET CARACTERISATION D'UNE ARGILE PONTEE
AU CHROME ET AU CHROME-ALUMINIUM
APPLICATION DANS UNE REACTION D'OXYDATION D'ALCOOL
EN PRESENCE DE TBHP

Par

Mr BENATALLAH LAKHDAR

Devant le jury composé de :

Mr. M.ZOUIKRI	Maître de Conférences, USTSD	Président
Mr. Y.FOUDIL CHERIF	Maître de Conférences, USTHB	Examineur.
Mr. O.BOURAS	Maître de Conférences, USTSD	Examineur
Mme. O.MOHAMMEDI	professeur, USTSD	Rapporteur

Blida, 2008

Résumé

Dans notre travail, nous avons préparé un catalyseur à base d'une montmorillonite obtenue par purification d'une bentonite Algérienne (région de M'zila Mostaganem).

La montmorillonite a été pontée au chrome et chrome-aluminium à différents rapports Cr/argile (5,10 et 20 mmol. g⁻¹) et Cr/Al (0.0, 0.2, 0.5 0.8, 1.0, 1.2, 2.5 et 5 mmol. mmol⁻¹).

Les matériaux préparés sont caractérisés par FX, DRX, la physisorption d'azote à 77k et spectroscopie IR-TF.

La montmorillonite pontée au chrome simple MMP-Cr montre une distance basale d_{001} d'environ 16Å et une surface spécifique de 124 m²/g. Cependant, la montmorillonite pontée au chrome-aluminium donne une distance basale variant entre 17 et 18Å et une surface allant jusqu'à 152 m²/g.

Le traitement thermique a un effet non négligeable sur l'évolution de la distance basale, même à 200°C, nous notons l'importance du degré d'hydratation des polymères.

L'oxydation de l'hexanol-1 en présence de TBHP sous une atmosphère inerte (N₂), conduit à la formation de l'aldéhyde qui à son tour peut être oxydé pour donner l'acide hexanoïque. En présence du système MMP-Cr 60% d'alcool est transformé, l'introduction de l'aluminium a permis d'améliorer, sans conteste, sa conversion (95%) toutes conditions égales par ailleurs.

ABSTRACT

In this work, we have prepared a catalyst based on montmorillonite which is obtained by the purification of an Algerian bentonite (region of M'zila Mostaghanem).

The montmorillonite was pillared by the chromium and chromium-aluminum with different ratios Cr/clay (5, 10 and 20 mmol. g⁻¹), Cr/Al (0.0, 0.2, 0.5 0.8, 1.0, 1.2, 2.5 and 5 mmol. mmol⁻¹).

The materials prepared have been characterized by FX, X ray diffraction (XRD), physisorption of nitrogen at 77K and FTIR spectroscopy.

The chromium pillared montmorillonite (MMP-Cr) show the basal spacing approximately of 16,6Å and a specific surface area of 124m²/g. However, pillared montmorillonite with chromium-aluminum (MMP-Cr-Al) give a better basal spacing ranging from 17 to 18Å and specific surface of 152m²/g.

Thermic treatment had a significant effect on basal spacing evolution. Even at 200°C, we also note the importance of hydratation degree of polymers.

The oxidation of the 1-hexanol in the presence of TBHP under an inert atmosphere (N₂), led to the formation of the aldehyde which in its turn can be oxidized to give the hexanoic acid. The best conversion of alcohol (95%) is obtained in the presence of MMP-Cr-Al system. the MMP-Cr catalyst led to 60% of converted alcohol.

المخلص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير محفز باستعمال مركب المونتموريونيت المتحصل عليه بعد تنقية البنتونيت المستخرجة من مناجم الغرب الجزائري (منطقة مزيلة بمستغانم).

تم تعميم المونتموريونيت بواسطة متعدد الايونات الموجبة للكروم و الكروم-ألنيوم بمختلف النسب المولية Cr\عضار (5, 10 و 20 ميلمول\غ)، Al\Cr (0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 2.5 و 5.0 ميلمول\ميلمول) .

تم دراسة خصائصها الفيزيوكيميائية بواسطة الأشعة السينية (DRX)، توهج الأشعة السينية (FX)، الامتزاز الفيزيائي للأزوت و الأشعة تحت الحمراء.

بينت النتائج المتحصل عليها أن المركبات المععدة بالكروم (Cr-عضار) أعطت مسافة بينية قاربت Å16 ومساحة نوعية تعادل 124 م².غ⁻¹، بينما أظهرت المركبات المععدة بالكروم-ألنيوم (Cr-Al-عضار) نتائج أحسن (مسافة بينية تتراوح بين 17 و 18 Å و مساحة نوعية بحدود 152 م².غ⁻¹).

إن عامل التسخين للمركبات Cr-عضار و Cr-Al-عضار بين أنه ذو تأثير واضح، حيث نلاحظ أنه و بعد تسخينها عند درجة 200 م° أعطت مسافة بينية أقل من مثيلاتها الغير المسخنة.

إن اختبار النشاط التحفيزي لهذه المركبات في تفاعل أكسدة الهيكسانول-1 بواسطة فوق أكسيد-هيدروجين البوتيل الثالثي تحت ضغط الأزوت سمحت بالحصول على نتائج جد مقبولة إلى جيدة. حيث أظهر المحفز عضار-Al-Cr=2.5 ممول. ممول نشاطية وصلت إلى 95٪ بالمقابل أعطت محفزات عضار-Cr نشاطية بحدود 60٪.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire, département de chimie faculté des sciences. Je remercie vivement le directeur du laboratoire le professeur R. Bellal pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein de ce laboratoire.

Je voudrais également exprimé mes remerciements à ma directrice de these pour avoir dirigé ce travail, d'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe, sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier M^r Zouikri, maître de conférences à l'université de Blida, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury d'examination de mon travail.

Mes remerciements sont destinés aussi aux membres du jury : Mr Foudil Cherif maître de conférences à l'université de Houari Boumediene et Mr O. Bouras maître de conférences à l'université de Blida.

Un grand merci aux membres du laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire sans distinction.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à madame N. Bouchenafa maître de conférences à l'université de Blida, à l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail, pour tout le soutien moral, ses précieux conseils ainsi que sa disponibilité.

Je tiens à remercier aussi M^r B.Rahmani et M^r Boulahouache en tant que chefs de département pour leur aide au cours de ma recherche.

Je remercie M^r Samir, M^r Aissa, M^r B. Ouhalima et M^{elle} N. Teradi Kebir, ingénieurs au laboratoire, pour avoir effectué les différentes analyses et pour leur aide précieuse.

Mes remerciements à M^{me} Guellil, Mr. Belkadi, M^{me} Lounici, M^{me} Bekhoukhi et M^r R. Lamali de CRD Boumerdes pour les analyses D.R.X et FX.

Mes remerciements s'orientent vers le Dr C.Cellire du laboratoire de catalyse et chimie de matériaux divisés (UCL-Belgique) pour les analyses BET.

Je remercie tout spécialement mes chers parents, mes frères et mes sœurs qui ont joué évidemment un très grand rôle dans mon éducation et formation. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

Enfin un grand merci à mes amis et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurai pu entreprendre ces études.

TABLE DE MATIERE

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION.....	12
1. LES ARGILES	
1.1. Généralités.....	14
1.2. Les argiles pontées.....	16
1.3. Acidité des argiles.....	17
1.4. Préparation des argiles pontées	17
2. L'OXYDATION DES ALCOOLS	
2.1. Introduction.....	22
2.2. L'oxydation des alcools.....	22
2.3. L'oxydation des alcools en présence du chrome.....	23
2.3.1. L'oxydation des alcools en présence du chrome (III).....	23
2.3.2. L'oxydation des alcools en présence du chrome (VI).....	26
2.4. L'oxydation des alcools en présence d'argile pontée	29
3. PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS	
3.1. Préparation des catalyseurs	32
3.1.1. Purification et homoionisation de la bentonite.....	32
3.1.2. Préparation des solutions intercalantes.....	35
3.1.2.1. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique.....	35
3.1.2.2. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique-aluminique.....	35

3.1.3. Préparation de l'argile à piliers	36
3.1.3.1. Préparation de l'argile à piliers au chrome (MMP-Cr).....	36
3.1.3.2. Préparation des argiles à piliers au Chrome-aluminium (MMP-Cr-Al).....	36
3.2. Traitement thermique.....	36
3.3. Méthodes et techniques de caractérisation.....	40
3.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible.....	40
3.3.2. Fluorescence X.....	40
3.3.3. La diffraction des rayons X.....	41
3.3.4. Mesure de texture.....	42
3.3.4.1 L'isotherme de Langmuir (isotherme de monocouche type I).....	43
3.3.4.2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller.....	43
3.3.4.3. Choix de l'adsorbat pour la détermination des surfaces.....	44
3.3.4.4. Volume poreux.....	44
3.3.4.5. Méthode du t-plot.....	45
3.3.4.6. La méthode de Kelvin.....	45
3.3.4.7. Methode B.J.H (Barret-Joyner-Halenda).....	46
3.3.4.8. Méthode de Dubinin.....	46
3.3.5. Spectrométrie infrarouge.....	47
3.3.6. UV –DRS.....	47
3.4. Analyse des produits de réaction.....	48
3.4.1 Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).....	48
3.4.2. Méthode de l'analyse quantitative.....	49
3.5. Appareillages et conditions opératoires.....	50
4. RESULTATS ET DISCUSSIONS	
4.1. Introduction.....	52
4.2. UV-Visible et pH de la solution pontante.....	52
4.2.1. La solution pontante du chrome simple.....	52
4.2.2. La solution pontante au chrome-Aluminium.....	57
4.3. La Fluorescence X.....	60
4.4. La diffraction des rayons X.....	61

4.4.1. La purification de l'argile	61
4.4.2. Effet du rapport.....	62
4.4.2.1. Effet du rapport Cr/argile.....	62
4.4.2.2 Effet du rapport Cr/Al.....	64
4.4.3. Effet du traitement thermique.....	67
4.5. Mesure texturale.....	69
4.5.1. Effet du rapport	70
4.5.1.1. Effet du rapport Cr/ Argile.....	70
4.5.1.2. Effet du rapport Cr/ Al.....	72
4.6. Spectroscopie infrarouge.....	76
4.7. UV-DRS : Spectroscopie de réflexion diffuse.....	81
4.8. Tests catalytiques.....	82
4.8.1. Conduite de la réaction.....	82
4.8.2. Effet du pontage.....	82
4.8.3. Effet du support.....	83
4.8.4. Effet du rapport.....	84
4.8.4.1. Effets du rapport Cr/Argile.....	84
4.8.4.2. Effets du rapport Cr/Al.....	88
4.8.5. Effet du traitement thermique.....	90
4.8.6. Stabilité du catalyseur.....	91
CONCLUSION.....	94
APPENDICE	
A. Liste des symboles et abréviations.....	97
B. Etalonnage de l'alcool et de l'aldehyde.....	98
C. Les différents mécanismes réactionnels.....	100
REFERENCES.....	102

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

- Figure 1.1 : représentation des entités structurales de l'argile.
- Figure 1.2 : schéma d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Luckham et Rossi)
- Figure 1.3 : Schéma représentant le processus de pontage de l'argile.
- Figure 2.1 : Décomposition des hydroperoxydes par le chrome(III).
- Figure 2.2 : structure de la résine de perfluorine.
- Figure 2.3 : la conservation de l'état formel du chrome au cours de la réaction.
- Figure 3.1 : organigramme de la purification de la bentonite.
- Figure 3.2 : Dispositif expérimental du traitement thermique au four
- Figure 3.3 : Schéma représentatif du processus de préparation de l'argile à piliers au chrome.
- Figure 3.4 : Schéma de la préparation de l'argile à piliers au chrome-aluminium.
- Figure 3.5 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.
- Figure 3.6 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de l'hexanol-1.
- Figure 4.1 : Spectre UV-Visible de la solution pontante de chrome
- Figure 4.2 : variation de pH au cours du vieillissement pour l'échantillon $\text{Cr/argile} = 10\text{mmol/g}$.
- Figure 4.3 : Structure des espèces polymériques de chrome (III) (POHC).
- Figure 4.4 : Représentation de la réaction de polymérisation d'une unité dimère.
- Figure 4.5 : Spectre UV-Visible de la solution pontante de chrome- Aluminium.
- Figure 4.6: variation de pH au cours de temps de vieillissement pour l'échantillon $\text{Cr/Al} = 2.5\text{ mmol/mmol}$.
- Figure 4.7 : Variation de pH de différentes solutions pontante chrome-aluminium.
- Figure 4.8 : Spectre DRX de la bentonite brute et purifiée.
- Figure 4.9 : Spectres DRX des échantillons ponté au chrome.
- Figure 4.10: Spectres DRX des échantillons pontés au chrome-aluminium $\text{Cr/Al} < 1$
- Figure 4.11: Spectres DRX des échantillons pontés au chrome-aluminium $\text{Cr/Al} = 1$

Figure 4.12 : représente de la structure du noyau Keggin.

Figure 4.13 : Description schématique de l'effet du rapport Cr/Al sur la distance basale.

Figure 4.14 : Spectres DRX des échantillons intercalés au chrome.

Figure 4.15 : Spectres DRX des échantillons intercalés au chrome-aluminium.

Figure 4.16 : Isothermes adsorption-désorption de l'échantillon pontée au chrome avec un rapport de 10mmol/g.

Figure 4.17 : Contribution de la surface microporeuse dans les échantillons pontée par le chrome simple.

Figure 4.18 : le taux de microporosité dans les échantillons ponté simple.

Figure 4.19 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons pontés au chrome-aluminium.

Figure 4.20 : Graphe montrant la contribution de la surface microporeuse par rapport la surface totale pour les échantillons mixtes.

Figure 4.21 : le taux microporeuse pour les échantillons mixtes.

Figure 4.22 : Spectre -IRTF de l'argile brute.

Figure 4.23 : Spectre -IRTF agrandi de l'argile purifiée.

Figure 4.24 : Spectre -IRTF de l'argile pontée au chrome échantillon agrandi.

Figure 4.25 : Spectre -IRTF de l'argile pontée au chrome-aluminium.

Figure 4.26 : Spectre de réflexion diffuse de l'échantillon Cr-Al = 0.2.

Figure 4.27 : Schéma représente le cycle de l'oxydation de l'alcool par le chrome de l'argile.

Figure 4.28 : conversion de l'alcool pour les échantillons mixtes.

Figure 4.29 : La sélectivité en aldéhyde, acide et produits secondaires pour les échantillons mixtes.

Figure 4.30 : Exemple de chromatogramme obtenu après analyse.

Tableau 1-1 : Propriétés texturales des argiles pontées au chrome seul.

Tableau 1-2 : Propriétés texturales des argiles pontées mixte métal-chrome.

Tableau 1.3 : Propriétés des argiles pontées et imprégnée au chrome.

Tableau 2.1 : oxydation des alcools par le système CrO₃-t-BuOOH.

Tableau 2.2 : oxydation des alcools par le système PDC ou PCC/Hydroperoxyde

Tableau 4.1 : la variation de pH et déplacement de bandes d'absorption au cours du Vieillissement 75°C d'une solution pontante Cr/Argile = 10 mmol/g.

Tableau 4.2 : déplacement des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante Cr/Al = 2.5 mmol/mmol.

Tableau 4.3 : valeurs de pH de différentes solutions pontante Chrome-aluminium.

Tableau 4.4 : résultats de l'analyse FX de quelques échantillons de l'argile pontée.

Tableau 4.5 : Effet du rapport Cr / Argile sur la distance basale.

Tableau 4.6 : Effet du rapport (Cr + Al) / Argile sur la distance basale.

Tableau 4.7 : Effet du traitement thermique sur la distance basale.

Tableau 4.8 : les différents paramètres texturales de l'argile pontée au chrome.

Tableau 4.9 : Les valeurs de S_{BET} , $S_{Langmuir}$ et les volumes poreux des différents rapports Cr/ Al mmol/mmol.

Tableau 4.10 : effet du porosité sur l'évolution de la surface spécifique.

Tableau 4.11 : effet du pontage sur l'activité de la montmorillonite.

Tableau 4.12 : effet du support sur l'activité du chrome.

Tableau 4.13 : effet du rapport Cr/argile sur la conversion et la sélectivité de l'hexanol-1.

Tableau 4.14 : effet de rapport Cr/Al sur la conversion et la sélectivité de l'hexanol-1.

Tableau.4.15 : effet du traitement thermique sur la conversion et la sélectivité.

Tableau 4.16 : étude de la stabilité du catalyseur.

INTRODUCTION

La réaction catalytique oxydative est un procédé largement utilisé pour la transformation des composés organiques. La conversion des alcools, par ce procédé, trouve un intérêt constant dans la synthèse organique [1].

L'importance donnée à cette réaction est liée aux produits résultants (aldéhydes, acide carboxyliques etc.). Ces composés constituent, en général, des intermédiaires intéressants, au cours de la préparation de plusieurs composés comme les médicaments, les parfums, les vitamines et les additifs alimentaires [1.2].

La conversion, dans un procédé catalytique sélectif, respectant l'environnement, a motivé de nombreuses études.

Pour augmenter l'efficacité de la réaction, une source d'oxydant propre et un catalyseur recyclable, peu onéreux, sont des moyens avantageux pour répondre aux contraintes économiques.

L'utilisation d'une source d'oxydant naturel disponible, comme l'oxygène de l'air, est la façon la plus simple. Malheureusement, l'oxygène moléculaire dans son état fondamental (à l'état triplet), ne peut réagir avec une molécule dans un état singulet (règle d'interdiction de spin) [3]. De plus, l'oxydation d'un substrat organique par l'oxygène moléculaire (en présence de trace d'un métal de transition) passe toujours par un mécanisme radicalaire et souvent peu sélectif [4].

La nécessité de résoudre ce problème conduit à trouver d'autres sources d'atomes d'oxygène, appelées composés donneurs d'oxygène. L'eau oxygénée, l'acide peracétique, l'iodosylbenzène et les hydroperoxydes d'alkyles (TBHP par exemple) sont les plus largement utilisés.

Les catalyseurs homogènes ont l'inconvénient d'exiger une étape de séparation difficile ou parfois impossible pour leur récupération et / ou élimination à la fin de la réaction. Pour les catalyseurs hétérogènes, une simple filtration suffit. Les catalyseurs solides, stables, poreux (à grande surface spécifique), comportant

une phase active bien dispersée, destinée à l'activation de l'oxydant à proximité du composé organique, permettent d'accroître sensiblement la vitesse de la réaction. Divers solides peuvent répondre à cet objectif. Les aluminosilicates comme les zéolithes et les argiles pontées. Ces dernières, ont attiré l'attention ces dernières années, par leurs propriétés catalytiques testées dans une large gamme de réactions.

Ce travail a pour but la valorisation des argiles d'Algérie, très abondantes, en les utilisant dans la catalyse comme support, à la place des zéolithes et du charbon. Il s'agit de la bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite.

La modification de la structure de la montmorillonite en intercalant des polycations hydroxymétalliques, permet: i) de créer des pores, ii) d'élargir la distance basale, iii) d'augmenter la surface spécifique.

Ce travail est présenté en deux parties. La première est l'étude bibliographique traitant des minéraux argileux et de la réaction d'oxydation des alcools. La seconde partie concerne la préparation de supports à base d'une bentonite provenant d'un gisement de M'zila (Mostaganem), leurs caractérisations physico-chimiques, et leurs applications dans la réaction d'oxydation des alcools primaires. Au cours de la préparation, les différentes solutions pontantes ont été suivies durant leurs vieillissements par une étude spectroscopique Uv-vis et une mesure de leur pH.

Les supports catalytiques préparés sont caractérisés par FX, DRX, Mesure texturale, IRTF et UV-DRS.

Enfin, les catalyseurs ainsi obtenus Cr/Argile et (Cr-Al)/Argile sont testés dans la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 par de l'hydroperoxyde de tertiobutyl.

CHAPITRE 1 LES ARGILES

1.1. Généralités

Les argiles sont des matériaux à usages multiples, utilisées depuis la plus haute antiquité. Elles présentent un intérêt remarquable pour les géologues et les mineurs mais aussi pour les chimistes. L'intérêt porté aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, les surfaces qu'elles développent, la capacité d'échange, des propriétés thixotropique, colloïdale et le grand pouvoir gonflant dans l'eau etc.

L'argile étudiée est connue sous le nom de "*bentonite*", très utilisée dans nombreux secteurs industriels.

La bentonite est une argile formée par la transformation naturelle des cendres volcaniques. C'est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grise, ou légèrement bleue. Constituée essentiellement de montmorillonite (70%) d'où elle tient la majorité de ses propriétés.

En Algérie, les gisements de bentonite, les plus importants économiquement, se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [5]. Notre choix s'est porté sur cette argile riche en montmorillonite, du fait de ses propriétés particulières, à fixer de nombreuses substances [6.7], surtout sa grande capacité d'échange cationique, sa disponibilité en Algérie, son prix de revient, et la simplicité de son utilisation.

A l'égard de sa structure cristalline, les argiles sont des minéraux phylliteux dont l'unité structurale est composée de feuillets (figure 1). Chaque feuillet est constitué par un empilement articulé de couches tétraédriques et/ou octaédriques.

Les tétraèdres SiO_4 (T) s'arrangent selon un réseau hexagonal à deux dimensions, ils sont liés entre eux par trois de leurs sommets et ce sur un plan, le sommet disponible pointant toujours du même côté du plan.

Les octaèdres Al_2O_3 (O) où un cation Al^{3+} est entouré par six groupements hydroxyles ou atomes d'oxygène. Alors, les deux principaux cations de cette structure sont Si^{+4} et Al^{+3} . C'est pour cette raison que ces solides font partie de la famille des alimino-silicates.

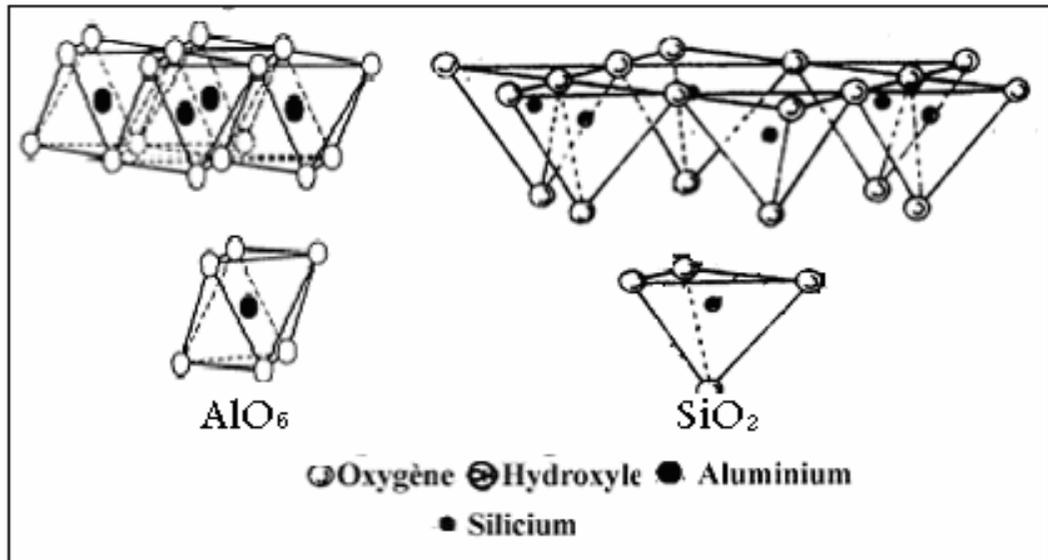


Figure 1.1 : représentation des entités structurales de l'argile

Le type d'empilement, et le nombre de couches dans le feuillet, conduisent à une classification des phyllosilicates lamellaires. On distingue ainsi la famille de la Kaolinite (empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique 1/1 ou (T-O). La famille des chlorites est formée d'une couche octaédrique liée à une entité (T-O-T), 2/1/1 ou (T-O-T-O). Lorsqu'une couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques, il y a formation d'un feuillet montmorillonite (La famille des sméctites), 2/1 ou (T-O-T) (Figure 1.2).

Les feuillets sont liés entre eux par des ponts d'hydrogène qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène du tétraèdre du feuillet adjacent.

De nombreuses substitutions « isomorphes » peuvent avoir lieu. Seul un rayon ionique non adéquat peut empêcher cette substitution. Ainsi un cation Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} et Al^{3+} par Mg^{2+} ou Li^{+} . De ce fait, une altération de la neutralité du système est créée, provoquant une densité de charge négative sur le feuillet. Cette charge est compensée par des cations hydratés interfoliaires. L'espace interfoliaire (distance basale d_{001}) est l'espace séparant deux feuillets.

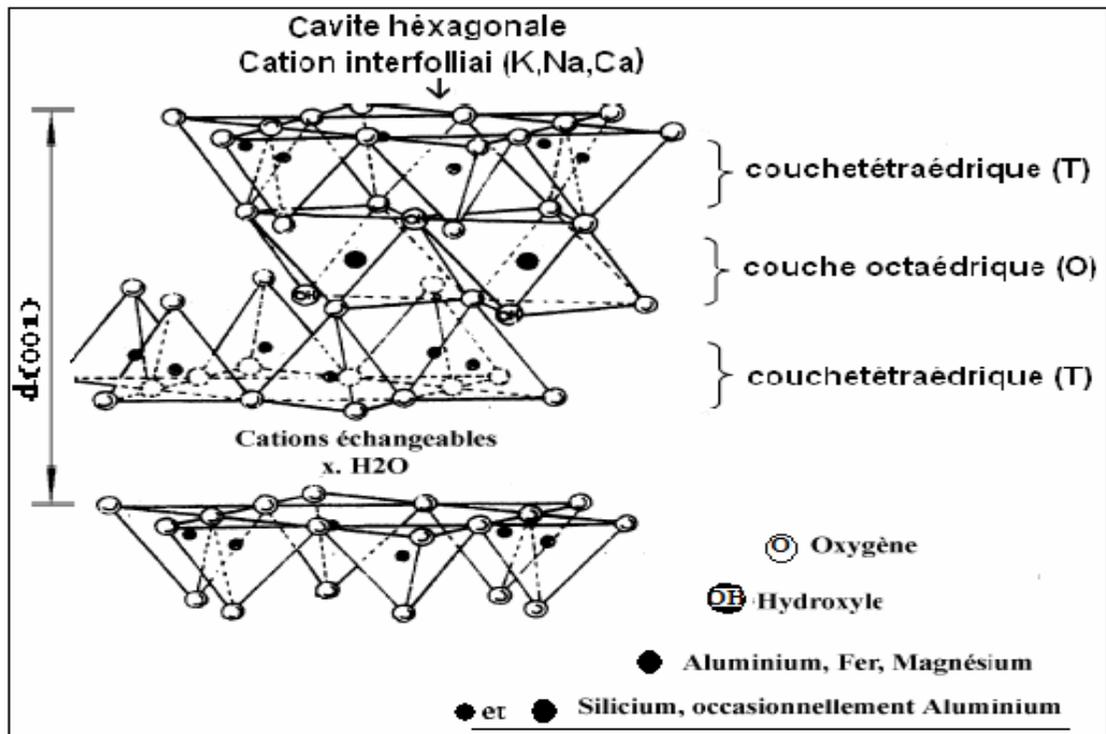


Figure.1.2 : schéma d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Luckham et Rossi) [8].

Le degré d'hydratation du cation interlaminaire peut modifier, d'une façon plus ou moins marquée, la distance interfoliaire, et la présence de cations interfoliaires favorise l'adsorption des vapeurs organiques entre les feuillets. Les argiles qui présentent ce comportement sont dites gonflantes [9]. Les cations interfoliaires sont normalement échangeables et leur nombre constitue la capacité d'échange cationique (C.E.C) d'une argile. Celle-ci constitue une caractéristique typique de chaque famille de minéraux argileux. Dans le cas des montmorillonites, la valeur de la C.E.C varie de 80 à 150 meq /100g [10].

Bien que les argiles ont plusieurs applications, mais leur inconvénient principal est le manque de porosité permanente. Ce problème peut être évité par la modification de l'argile en intercalant des polycations entre les feuillets.

1.2. Les argiles pontées :

Les argiles pontées, constituent une des familles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux développés par la technologie moléculaire. Ces solides sont obtenus par intercalation de l'argile avec

des cations de différente nature, lesquels augmentent l'espacement basal et donnent des propriétés supplémentaires à l'argile.

Des agents intercalants de différents types ont été utilisés et rapportés dans la littérature (composés organiques, métaux trischélatés, complexes métalliques). Leurs inconvénients sont le manque de stabilité thermique et la faible réactivité. Divers polycations métalliques ont été utilisés afin de palier à ces insuffisances et des argiles avec des ponts multiélément ont été préparées [11.12.13].

1.3 Acidité des argiles

Les argiles peuvent présenter deux sortes d'acidité, l'acidité de Lewis et celle de Bronsted. Elles ont été mises en évidence sur les argiles pontées, par plusieurs méthodes classiques, comme l'adsorption de la pyridine, la thermodésorption de la pyridine et la spectroscopie IR, la deuxième méthode est la meilleure pour l'étude de l'acidité d'une surface, car elle permet de distinguer les sites acides de Lewis de ceux de Bronsted. En effet, L'adsorption de la pyridine sur les sites acide de Lewis, et de Bronsted présente les bandes 1450, 1490, 1578, et 1620 cm^{-1} et 1490, 1545, 1620, et 1638 cm^{-1} [14] respectivement. Le traitement d'une argile pontée par une solution acide (surtout les acides inorganiques) améliore sensiblement l'acidité de Brönsted et même de Lewis [15]. La nature de l'argile, ainsi que la nature d'oxyde métallique pontée contribuent à l'augmentation de l'acidité de l'argile d'une façon significative.

1.4. Préparation des argiles pontées

La préparation des argiles pontées avec des polycations métalliques, a été réalisée pour la première fois au début des années soixante dix. Le principe consiste en l'introduction de polycations hydroxymétalliques entre les feuillets de l'argile par échange cationique. Les espèces intercalées sont converties après calcination en faisceaux d'oxyde métallique par déshydratation et deshydroxylation (Figure 1.3). Ces faisceaux d'oxyde, appelés piliers, maintiennent les feuillets séparés de manière permanente, empêchant son effondrement et donnent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse importante et une grande acidité de Lewis et de Brönsted.

L'efficacité du pontage dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on peut citer la nature de l'espèce utilisée, la solution intercalante (temps et température d'hydrolyse, concentration, vieillissement), le lavage, le séchage, les conditions de calcination, et la suspension argileuse, ainsi que la nature du sel précurseur.

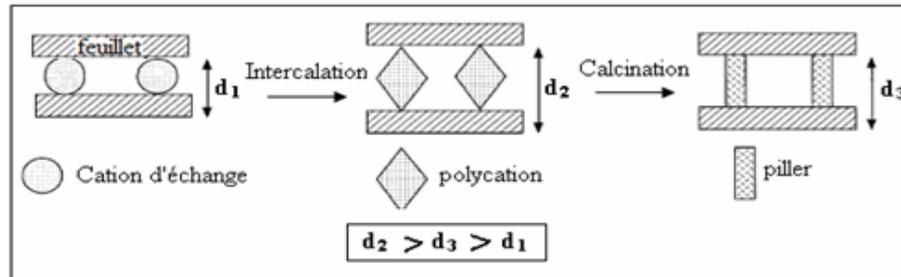


Figure 1.3 : Schéma représentant le processus de pontage de l'argile.

Le pontage de la montmorillonite avec les polycations d'Aluminium est la plus employée, parce que la chimie de l'aluminium est très bien connue et sa polymérisation mieux comprise que celle des autres cations [16]. En effet, l'intercalation de l'argile avec des polymères d'aluminium a été étudiée par l'analyse DRX [17] et des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à la température ambiante et après calcination à 500 °C sont obtenus.

L'analyse RMN MAS (Magic Angle Spinning), montre que le polymère Al_{13} inséré dans les argiles est bien défini avant pontage, dans lequel l'ion Keggin de formule chimique brute $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ est identifié [18].

D'autres polycations de métaux (Cr, Zr, Fe) ont été également étudiés et rapportés dans la littérature [19-21].

Brindeley et coll ont étudié en 1979 des argiles intercalées par des complexes de chrome [22]. Les solutions du chrome utilisées sont hydrolysées à température ambiante par de la soude. Les résultats DRX montraient des espacements basaux de 12.5 à 16.8 Å (à 100°C). Un effondrement de la structure après calcination à 300 °C sous air a été observé. Ces matériaux préparés donnent des surfaces spécifiques qui peuvent atteindre 300 m².g⁻¹ et une structure microporeuse très importante.

Tzou en collaboration avec Pinnavaia [23], ont étudié la préparation de l'argile pontée au chrome. Les échantillons pontés par des solutions préparés à 95 °C et 36h donnent les meilleurs espacements basaux. La variation des rapports OH/Cr et Cr/argile montre que les rapports respectifs 2 et 50 mmol/g représentent les valeurs optimales. La surface spécifique obtenue dans ce cas est de 350 m²/g après calcination à 350 °C sous un flux d'argon. Une étude similaire à celle faite par Tzou et Pinnavaia a été entreprise sur une montmorillonite Algérienne par Khouli et coll [24]. Les résultats obtenus montrent que la montée de température et l'augmentation du temps de vieillissement de la solution intercalante sont tous deux preuves d'un bon pontage. Le matériau obtenu est thermiquement stable jusqu'à 300 °C, alors qu'à 400 °C, un effondrement de la structure est remarqué. Dans le tableau 1.1 sont résumés les travaux sur la préparation et la caractérisation des argiles pontées au chrome, avec les différentes propriétés texturales.

Tableau 1-1 : Propriétés texturales des argiles pontées au chrome seul.

Température de calcination (°C)	d ₀₀₁ (Å)	S(m ² /g)	Références
110	22		[25]
500	16-17	98 à 286	
500	14-18	180-290	[26]
400	17 à 19	165	[14]
240	8.95	91.83	[27]

La préparation des solides à piliers mixte a été largement étudiée. En effet, Zhao et coll [28] ont réalisé la préparation des solides à piliers d'Al-Cr par l'hydrolyse des deux cations en même temps ou bien par l'addition de CrCl₃ aux polymères d'Al précédemment préparés. Divers rapports de Cr/Al (de 0.1 à l'infinie) sont considérés, ils ont montré des espacements basaux entre 19,0 et 24,9 Å et des surfaces spécifiques de 232 à 283 m²/g.

Une montmorillonite pontée au Cr-Al à différents rapports Al/Cr (0/13 à 13/0) étudiée et caractérisée, par Kiricsi et coll [29.30], présente les distances basales (18-19 Å) et les surfaces spécifiques (152-256 m²/g) selon la teneur en chrome dans les solutions intercalantes. La localisation du chrome dans les piliers et dans l'agent pontée primaire aluminium, est étudiée par diverses méthodes (spectroscopies RMN, IRFT). Il a été constaté que la substitution isomorphique du chrome par l'aluminium ne s'est pas produite, mais c'est plutôt la cohydrolyse et les Co-piliers qui ont eu lieu. Lors du traitement thermique la perte de l'eau et des hydroxyles à températures élevées a comme conséquence la formation des piliers encombrants d'alumine décorés par l'espèce de chrome.

Plusieurs autres solutions mixtes contenant le chrome et un métal autre que l'aluminium comme le fer ou le Zr ont été préparées (tableau 1.2).

L'introduction d'un troisième élément comme le zirconium à la montmorillonite pontée a été rapportée [31].

Tableau 1-2 : Propriétés texturales des argiles pontées mixte métal-chrome.

Métal	Température de calcination (°C)	d ₀₀₁ (Å)	S(m ² /g)	Références
Cr-Al	480	17.6	164-181	[32]
	150	13.6 - 20.9	167.217	[24]
	400	10-19.4	75-190	
	400	18,2	350	[33]
	200	15.4-17.1	216-283	[34]
	300 500	14.7-17 13.4-17	- -	
Si-Cr	500	46.5	423	[35]
Fe-Cr	-	26.8	190	[36]
Cr-Zr	-	18.2	254	[31]
Cr-Fe-Zr	-	18.7	260	

L'imprégnation d'une montmorillonite pontée au chrome, conduit à une baisse des propriétés texturales (tableau1.3).

Tableau1.3 : Propriétés des argiles pontées et imprégnée au chrome.

Métal	Température de calcination (°C)	d_{001} (Å)	S(m ² /g)	Références
Cr-(MMP-Al)	200	13.8 à 18	258 et 327	[37]
Cr-(MMP-Fe)	300	12.96	43.53	[27]
Fe-(MMP-Cr)	240	10.50	67.56	

Ces matériaux de différents précurseurs ont été proposés comme catalyseurs pour l'oxydation des alcools, des oléfines, des composés aromatiques ou d'autres composés organiques et comme adsorbants de différents polluants organiques et minérales.

CHAPITRE 2

L'OXYDATION DES ALCOOLS

2.1. Introduction

Les alcools sont des substances chimiques utilisées dans de nombreuses synthèses. On peut les transformer par des réactions appropriées en d'autres composés. Se distinguent par deux types de réactions, faisant intervenir soit la liaison O-H soit la liaison C-O.

La transformation des alcools en composés carbonylés est importante pour les chimistes. Cette importance est liée aux produits résultants (aldéhydes, acide carboxyliques...etc.). Ces composés constituent, en général, des intermédiaires intéressants, au cours de la préparation de plusieurs composés comme les médicaments, les parfums, les vitamines et les additifs alimentaires [1.2].

La conversion, dans un procédé sélectif, respectant l'environnement, a motivé de nombreuses études. En effet, une source d'oxydant propre et un catalyseur recyclable, peu onéreux, sont des moyens avantageux.

L'utilisation d'une source d'oxydant naturel disponible, comme l'oxygène moléculaire ou d'autres composés donneurs d'oxygène (l'eau oxygénée, l'acide peracétique, l'iodosylbenzène et les d'alkyles) sont les plus largement utilisés. En effet, Les hydroperoxydes sont facilement disponibles, peu coûteux, ils sont généralement considérés comme étant des oxydants propres pour des oxydations avec catalyseur métallique.

Pour augmenter les soucis environnementaux et économiques, les chimistes ont mené à développer des réactions catalytiques de rendements élevés, en utilisant des catalyseurs hétérogènes, en raison de leurs propriétés uniques telles que la réutilisation.

2.2. L'oxydation des alcools

L'oxydation d'un alcool secondaire donne en générale une cétone.

Un alcool primaire peut être oxydé en aldéhyde :



L'aldéhyde obtenu, peut à son tour être transformé, en partie ou complètement en :

- Acide par son oxydation.
- Ester par la réaction entre l'acide formé et l'alcool non transformé.
- Hémiacétal favorisée par l'acidité du milieu est oxydée ensuite en ester [38].

2.3. L'oxydation des alcools en présence du chrome:

Le chrome est le métal le plus utilisé parmi les métaux de transition, son pouvoir oxydant, même à température ambiante, pour certain nombre de composés comme les alcools est observé.

Les propriétés oxydantes du chrome sont considérablement modifiées par leur degré d'oxydation présent dans le milieu réactionnel.

Naturellement, une telle classification peut être arbitraire, puisque le vrai catalyseur pourrait être une nouvelle espèce formée in situ avec un état d'oxydation différent que celui du catalyseur de départ [39]. Dans cette voie, ce chapitre sera organisé selon l'état formel d'oxydation du chrome le plus connu (trivalent et hexavalent).

Les sels et complexes de chrome dans l'état formel (IV) et (V) ont été rarement employés comme catalyseurs d'oxydation.

2.3.1. L'oxydation des alcools en présence du chrome (III)

L'oxyde de chrome(III) a été employé depuis toujours comme catalyseur d'oxydation [39]. Les premières utilisations de l'oxyde de chrome (III) comme catalyseur s'est surtout produites depuis plus d'un demi siècle [40.41] plusieurs travaux [42.43] ont utilisé le chrome sous forme Cr_2O_3 .

La décomposition des hydroperoxydes d'alkyles a été portée en présence d'une faible quantité de Cr_2O_3 [44.45].

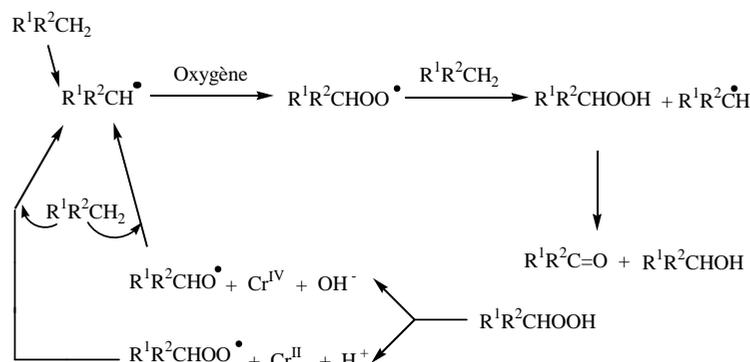
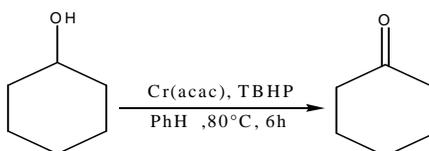


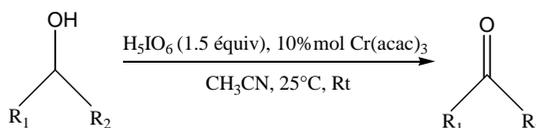
Figure 2.1. Décomposition des hydroperoxydes par le chrome(III).

L'étude cinétique [46] a indiqué que l'étape limitante dans la décomposition de l'hydroperoxyde de 2-nonyl, catalysée par le Cr_2O_3 implique un complexe entre ces deux entités, alors que la formation sélective d'un nonanone-2 a été observée. Le propanol-2 [43] est converti en acétone et propène en présence du Cr ou Mg-Cr à 320-400°C, la formation in situ de $MgCr_2O_4$ était postulée dans ces conditions.

Il est connu que le système $Cr(acac)_3$ /TBHP est un moyen certain pour l'oxydation des alcanes [47.48]. Ce système est utilisé pour l'oxydation de cyclohexanol en cyclohexanone [48], une faible conversion est observée elle ne dépasse pas 26%.



Le système $Cr(acac)_3$ / H_5IO_6 , est utilisé pour l'oxydation de différents alcools benzyliques primaires et secondaires [49].



De bons résultats sont obtenus, ou l'alcool homo-allylique est converti en cétone avec un taux de 88%. Bien que, le mécanisme de cette réaction ne soit pas entièrement compris, le vrai oxydant est une espèce autre que le Cr(III). D'autres catalyseurs, comme le $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cr(OAc)_3$ et l'oxyde de chrome, sont utilisés dans le même système au lieu de $Cr(acac)_3$, mais ils sont moins efficaces.

Le NAFK (résine de perfluorine) imprégnée par le chrome mène à un catalyseur recyclable.

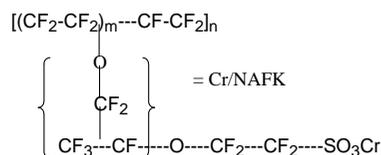
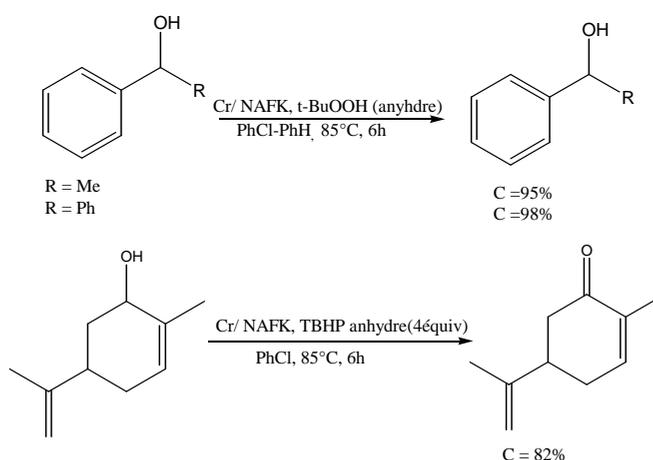
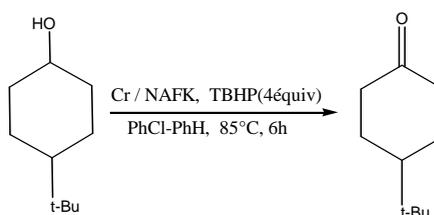


Figure 2.2. structure de la résine de perfluorine.

Cette résine est un catalyseur utile pour l'oxydation des alcools secondaires par le TBHP à 85°C [50.51].



Le tertio-butyl-4-cyclohexanol peut aussi s'oxyder dans les mêmes conditions avec un taux de conversion élevé (81%).



Le chrome supporté sur la zéolithe Cr/ZSM-5 (à 1%) [52], s'avéré un catalyseur efficace pour l'oxydation de l'alcool cinnamylique et d'autres alcools primaires avec des conversions relativement élevés, aucune sélectivité vis-à-vis le cinnamaldehyde n'est observée, lors de l'utilisation de H₂O₂ comme oxydant, seul le phényle-glycol et le benzaldéhyde sont formés. Une faible quantité (15%) est formée lorsque le TBHP est utilisé au lieu de H₂O₂. Aucune lixiviation n'était observée à la fin de la réaction. Des mésoporeux MCM-41 imprégné par le

chrome (Cr/MCM41) sont utilisés, mais il s'avère moins performant, et ne donnent que 50% de conversion.

2.3.2. L'oxydation des alcools en présence du chrome (VI)

Le chrome(VI) reste toujours un puissant oxydant, ces composés sont très couramment utilisés [53]. À l'échelle de la synthèse, toute une variété de conditions expérimentales a été utilisée pour l'oxydation des alcools. Un bon nombre de réactifs, est développé, dont les agents d'oxydation.

Les premières expériences sur le Cr (VI) ont été réalisées dès 1800. Barreswil [54] a communiqué à l'académie française des sciences que l'addition du peroxyde d'hydrogène à une solution acide de dichromate de potassium a développé une couleur bleue. Les investigations au sujet de la nature de cette espèce bleue (acide perchromique) mènent à une considérable polémique pour plus d'un siècle [55^{a,b,c}.56]. Finalement, le complexe d'une structure $(O_2)_2Cr=O$ avec deux groupes peroxydiques a été isolé en présence d'une base de Lewis [56,57].

Pendant et après ce temps, le mélange Cr(VI)/H₂O₂ a été utilisé pour l'oxydation dans des conditions stœchiométrique [57] et même catalytique [58.59.60]. L'interaction de peroxyde d'hydrogène avec Cr(VI) a été identifiée très tôt [54]. Cependant, un procédé catalytique en présence de l'acide perchromique a été rapporté qu'en 1937 [61].

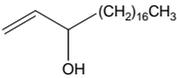
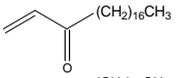
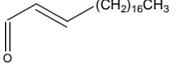
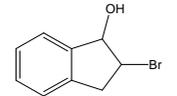
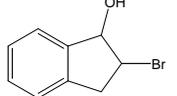
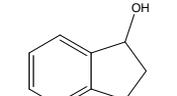
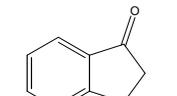
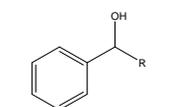
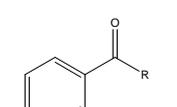
Le système CrO₃/t-BuOOH a été, également, utilisé pour l'oxydation des alcools primaires et secondaires en composés carbonyliques [62.64].

Il faut noter que le CrO₃, est insoluble dans les solvants organique, et se dissout instantanément quant le t-BuOOH est ajouté.

Une coloration violette ainsi apparue, conduit à proposer la formation d'un adduit CrO₃-t-BuOOH in situ [64-66]. Le TBHP se décompose rapidement par CrO₃ et cette décomposition se réalise selon un mécanisme de type Haber Weiss, et donne le tr-BuOH (90%) avec le peroxyde de di-t-butyl en faible quantité [64].

Le système CrO₃-t-BuOOH est largement utilisé comme le montre dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : oxydation des alcools par le système CrO_3 -t-BuOOH

L'alcool	Les conditions réactionnelles	Le produit majoritaire	Conv %	Select %	Réf
	CrO_3 (0.05 equiv), TBHP (4equiv) CH_2Cl_2 , 5h, agitation	 	100	48 5	[66]
	CrO_3 (0.05 equiv) TBHP (4 equiv), CH_2Cl_2 , 6.5h, RT		63	78	[66]
	CrO_3 (0.05equiv), TBHP (4equiv) CH_2Cl_2 , RT 3h		86	100	[67]
 R = CH_2CH_3	CrO_3 (0.05equiv), TBHP(4equiv) CH_2Cl_2 , 3h		92	90	[66]
R = CH_2OH	CrO_3 (0.05equiv), TBHP(4equiv) CH_2Cl_2 , 24h		59	49	

L'état formel du chrome(VI) a pu être conservé dans le cycle catalytique au cours de la réaction [68] (figure 2.3).

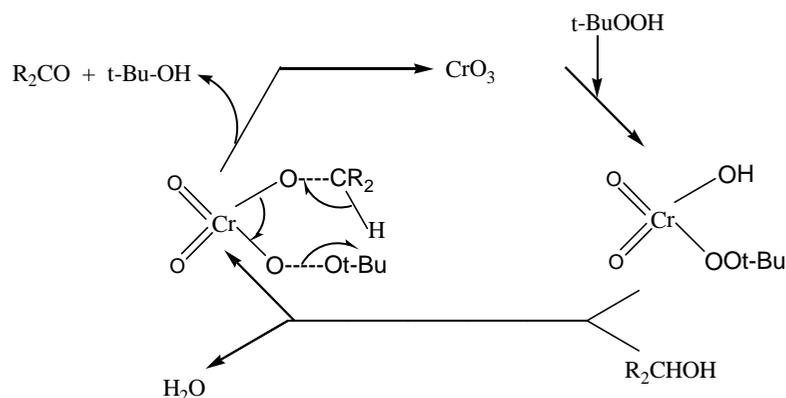


Figure 2.3. la conservation de l'état formel du chrome au cours de la réaction

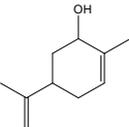
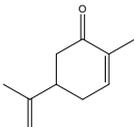
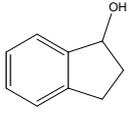
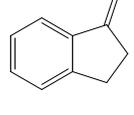
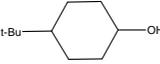
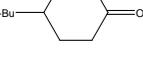
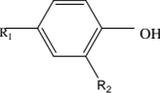
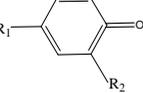
Le chlorure de méthylène est généralement utilisé comme solvant avec le système CrO_3 /t-BuOOH. L'utilisation du BTF (tri-fluoro-benzène) au lieu de CH_2Cl_2 [69], provoque un net accroissement des rendements, comparé à celles obtenus avec le CH_2Cl_2 [66.70.71], mais nécessite des temps de réaction en générale plus long.

Le CrO_3 supporté sur la silice [72-74] et la zircone [73,74] a été réalisé pour l'oxydation des alcools, surtout les alcools benzyliques sous argon. Ces matériaux sont facilement récupérés sans lixiviation du chrome en solution.

L'étude a montrée que le Cr(VI) peut être régénérées, soit par des traitements thermique entre 400 et 600°C, ou par un oxydant comme l'ozone à température ambiante. Le Cr(VI) /silice est mieux recyclé, tandis que le Cr(VI) /zircone montre une reproductibilité plus élevée.

La coordination des amines au Cr(VI) reste l'un des meilleurs moyens pour catalyser l'oxydation des alcools en présence de $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$ [59,75] (tableau2.2). Le chlorochromate de pyridine (PCC) [76], et le dichromate de pyridine (PDC) [77], sont généralement les plus employés. Le PDC était plus efficace que le CrO_3 et le PCC.

Tableau 2.2 : oxydation des alcools par le système PDC ou PCC/Hydroperoxyde

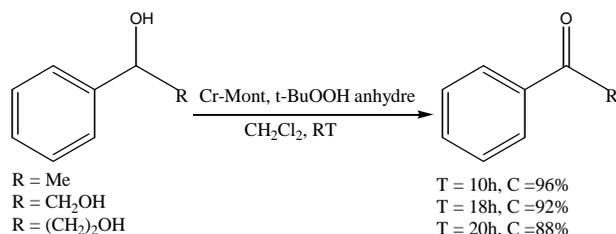
L'alcool	Les conditions réactionnelles	Le produit majoritaire	Conv %	Select %	Réf
	PDC(0.1equivt), $\text{CH}_3\text{SiOOSiCH}_3$ (3 equivt) CH_2Cl_2 , 25°C, 1.5h		85	100	[66]
	PDC (0.1equivt), adogen 464(0.2equivt), H_2O_2 (6 equivt) 1,2-dichloroethane, 80°C, 24 h		86	100	[59,75]
	PDC(0.1equivt), $\text{CH}_3\text{SiOOSiCH}_3$ (3 equivt) CH_2Cl_2 , 25°C, 1.5h		96	94	[75]
	PCC(0.1equivt), $\text{CH}_3\text{SiOOSiCH}_3$ (3 equivt) CH_2Cl_2 , 25°C, 1.5h		59	49	
 $\text{R}_1=\text{Me}$, $\text{R}_2=\text{H}$ $\text{R}_1=\text{n-Butyl}$, $\text{R}_2=\text{OMe}$ $\text{R}_1=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}_2=\text{OMe}$	PDC (0.05équivt), TBHP(7équivt) CH_2Cl_2 , T_{amb}		41	100	[68]
			24	100	
			26	100	

Le fluorochromate de pyridine PFC, habituellement utilisé comme agent d'oxydation stœchiométrique [78], peut être employé en présence d'un oxydant

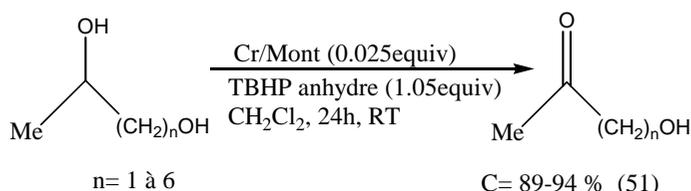
terminal comme l'acide périodique (PFC/H₅IO₆), pour une conversion catalytique des alcools, avec de bons rendements [79].

2.4. L'oxydation des alcools en présence d'argile pontée

Très peu de travaux sont réalisés sur les réactions d'oxydations des alcools catalysées par des argiles pontées. La montmorillonite pontée au chrome [80] permet l'oxydation des alcools primaires et secondaires, allyliques ou même benzyliques par l'hydroperoxyde tertio butylique anhydre, en aldéhydes et cétones avec une très bonne conversion.

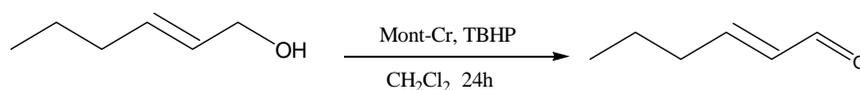


L'oxydation des alcools primaire est relativement lente. La fonction alcool secondaire est préférentiellement oxydée lors de l'oxydation d'un diol [80].

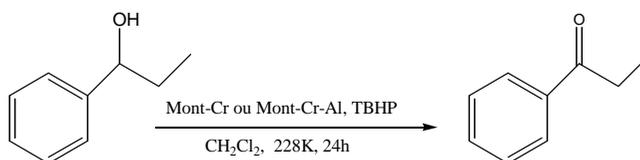


En outre, le catalyseur peut être recyclé à la fin de la réaction, mais nécessite des conditions anhydres.

L'oxydation des alcools allyliques a été étudiée [80,81] en présence de ce système "Montmorillonite-Cr/TBHP" et conduit à la formation de l'aldéhyde correspondant.



L'oxydation du phenyl-1-propanol-1 donne une conversion faible en propiophénone sur la montmorillonite à pilier de Cr (MMP-Cr) et Cr-Al (MMP-Cr-Al) [82].



Des ions Fe^{3+} supportés sur une montmorillonite K-10, sont utilisés comme catalyseur hétérogène pour l'oxydation d'une série d'alcool par H_2O_2 , à température $T=65^\circ\text{C}$. Des rendements de (9 à 47%) sont obtenus lors de l'oxydation du cyclopentanol dans divers solvants (MeOH, MeCN, DMSO, DMF) [83]. L'oxydation de l'hexanol-1 par ce système conduit à 11% d'hexanal.

La performance des catalyseurs solides à base d'une argile anionique LDH (layered double hydroxydes) et / ou hydroxydes mixtes (HD), et imprégné par Cu-Cr, Mn-Cr, Co-Cr, Ni-Cr et Zr-Cr au cours de l'oxydation en phase liquide de l'alcool benzylique en benzaldéhyde utilisant TBHP comme agent oxydant en l'absence de solvant est étudiée [84]. Les solides LDH contenant Cu, Co et Zr montrent une bonne activité catalytique lors de la conversion de l'alcool benzylique. Ce sont des catalyseurs prometteurs pour l'alcool benzylique mais avec une faible sélectivité en benzaldéhyde.

L'oxydation de différents alcools, par le TBHP en présence de différents complexes de Co^{2+} [85], et Cu^{2+} [86] supportés sur la montmorillonite, est entreprise. La conversion de cyclohexanol par l'argile intercalée aux ions Co^{2+} ou Cu^{2+} seul ne dépasse pas le 40%. L'étude systématique sur l'effet du complexe sur la réaction montre que parmi tous les ligands utilisés, le complexe avec la bipyridine ($[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)]^{2+}$ et $[(\text{Co}(\text{bpy})_2)]^{2+}$) donne une activité élevée et atteint jusqu'à 98% pour le cyclohexanol. L'oxydation de l'hexanol-1 par ce système ($[(\text{Cu}(\text{bpy})_2)]^{2+}$ ou $[(\text{Co}(\text{bpy})_2)]^{2+}/\text{Mont}/\text{TBHP}$) montre 40% de conversion, la sélectivité est totale en hexanal.

L'argile intercalée au titane [87] catalyse la réaction d'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-én-1-ol par l'hydroperoxyde de tertio-butyle, en présence de tartrate de di-éthyle. Le produit principal de la réaction dépend du mode d'activation du catalyseur et de la température de réaction. Le solide non calcinée est inactif en époxydation. L'argile calcinée à 773 K fournit l'acide hex-2-énoïque pour une réaction à $T=273\text{K}$ et le trans-2,3-époxyhexanol à température ambiante, avec un rendement de 50 %.

Des catalyseurs à base d'une argile algérienne modifiée, préparés dans notre laboratoire, ont été utilisés dans des réactions d'oxydation des alcools. Le système Mont-Al-Fe/TBHP [88], oxyde l'hexanol-1, la conversion ne dépasse pas 30% et la sélectivité en hexanal atteint 50% de la quantité converti.

Les catalyseurs montmorillonite pontée au fer et imprégnée au palladium à 3% sont préparés [89]. En absence de palladium, la réaction d'oxydation de l'octanol-2 en présence du système "Mont-Fe/ oxygène moléculaire", a permis d'obtenir l'octanone-2 avec une sélectivité de 100% et de très faible taux de conversion (7%). L'introduction de palladium dans les supports mont-Fe, apporte une amélioration certaine de l'activité catalytique (50% de conversion).

CHAPITRE 3 PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS

3.1. Préparation des catalyseurs

La préparation de l'argile à piliers de chrome et de chrome-aluminium demande :

- 1- La purification de la bentonite.
- 2- La préparation des solutions intercalantes.
- 3- L'intercalation et le pontage de l'argile par le chrome et le chrome-aluminium.

3.1.1. Purification et homoionisation de la bentonite

L'argile utilisée est une bentonite provenant de gisement de M'zila (Mostaganem).

La montmorillonite obtenue, après l'élimination la phase cristalline provient de la bentonite (quartz, feldspath,.....etc.). Elle sera rendue homoionique sodique par échange cationique entre le sodium et les ions échangeables de l'argile. La montmorillonite de diamètre inférieur ou égal à 2 μ m sera l'objet de cette étude.

Mode opératoire

- 1- Dispersion de 400g de bentonite dans un récipient contenant dix litres d'eau distillée, avec agitation pendant 8h.
- 2- Homoionisation sodique grâce à une solution de chlorure de sodium NaCl (1M). Cette opération est répétée 5 fois, pour assurer l'échange maximal des cations par l'ion de sodium (Na⁺).
- 3- L'élimination de l'excès d'ions de chlorure par lavage de la suspension argileuse avec de l'eau distillée, de façon à remplacer le volume de surnageant par l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.

- 4- La suspension argileuse est mise dans des cylindres gradués (éprouvette). On procède à la récupération de la fraction de particules ayant le diamètre ($<2 \mu\text{m}$), par siphonage à l'aide d'une pipette Robinson-Kohn. Le temps et la profondeur du prélèvement se fait par calcul simple, basé sur la loi de Stokes. (les particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10cm de profondeur).
- 5- Récupération de la suspension argileuse par centrifugation (3000 trs/min).
- 6- Traitement de la suspension argileuse par dialyse, afin d'éliminer les sels résiduels. Ce procédé consiste à mettre la suspension argileuse dans des sacs en cellophane qui sont plongés ensuite dans des béciers remplis d'eau distillée. Celle-ci est échangée toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- 7- Séchage dans une étuve à 40°C pendant quatre jours.

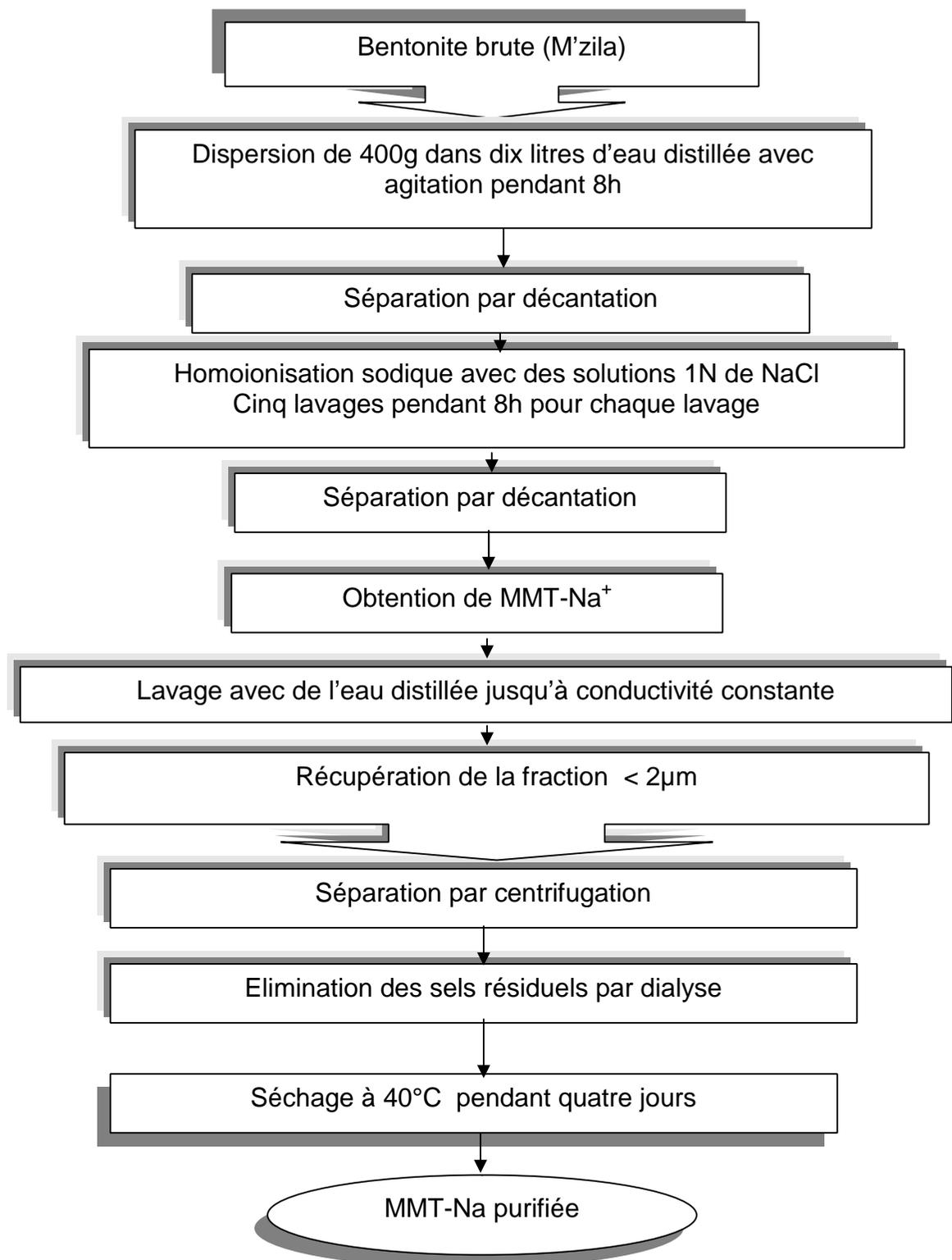


Figure 3.1: organigramme de la purification de la bentonite.

3.1.2. Préparation des solutions intercalantes

La préparation des solutions intercalantes polyhydroxy-chromique et polyhydroxy-chromique-aluminique est réalisée comme suit :

3.1.2.1. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique

La préparation du polyhydroxy-chromique se fait par mélange du nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ d'une concentration 0,1M, et d'une solution basique de carbonate de sodium Na_2CO_3 à la même concentration, avec un rapport $[\text{OH}]/[\text{Cr}] = 2$ [23.24].

La solution de Na_2CO_3 est ajoutée goutte à goutte à faible débit (0.2ml/min) à l'aide d'une pompe péristaltique sous forte agitation.

Les solutions avec les rapports Cr/argile 5,10 et 20 mmol/g, sont préparées à une température de 75°C, pendant 36 heures.

3.1.2.2. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique-aluminique

La préparation de polyhydroxy-chromique-aluminique est réalisée selon les conditions optimisées par Y.Yang et D.Zhao [24.28] et qui sont :

- 1- Un rapport molaire $[\text{OH}]/[\text{Cr}+\text{Al}] = 2,4$.
- 2- Un temps de vieillissement de la solution de 14 jours à température ambiante, suivi de 4 heures à 90° C sous reflux.

Le mélange de la solution de nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M et la solution de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0.1M avec différents rapports $[\text{Cr}]/[\text{Al}] = (0,0. 0,2. 0,5. 0,8. 1,0. 1,2. 2,5 \text{ et } 5,0)$ mmol/mmol, est dosée goutte à goutte, par une solution de carbonate de sodium 0.1M, à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 0,2ml/min, et une forte agitation. Laisser au repos pendant 14 jours à la température ambiante, suivi de 4 heures à 90°C sous reflux.

3.1.3. Préparation de l'argile à piliers

3.1.3.1. Préparation de l'argile à piliers au chrome (MMP-Cr)

Cette préparation doit assurer un bon échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique. 1g de montmorillonite sodique, dispersée dans l'eau distillée (1% d'argile), est laissée sous agitation magnétique pendant 24h pour hydrater les feuillets d'argile.

On envoie ensuite la solution polymérique dans la suspension argileuse à l'aide de la pompe péristaltique sous un débit de 0,2ml/min. On laisse le mélange sous agitation pendant 2h, afin d'assurer un bon échange cationique. Ensuite, l'argile est séparée par centrifugation, puis soumise à plusieurs lavages pour éliminer l'excès des sels. La montmorillonite intercalée est séchée dans une étuve à 40°C pendant 4 jours. Le traitement thermique se déroule à 200°C pendant 2h sous un flux d'air de 5l/h avec une montée en température de 5°C/min.

3.1.3.2. Préparation des argiles à piliers au chrome-aluminium (MMP-Cr-Al)

Les conditions de préparation sont les suivantes :

- 1- La suspension argileuse 1g de l'argile dans l'eau distillée (1% d'argile).
- 2- Un rapport $[Al+Cr] / MMT-Na^+$ égal 10 mmoles / 1g.

1g d'argile dispersée dans l'eau distillée (1% de la suspension) est agitée pendant 24 heures. La suspension est dosée ensuite avec la solution polymérique à l'aide d'une pompe péristaltique (débit = 0,2ml/min). Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures, afin d'assurer un bon échange cationique. Le mélange ainsi obtenu est vieilli pendant 2 heures sous agitation, puis soumis à centrifugation. Après centrifugation, l'argile est lavée plusieurs fois à l'eau distillée (8 à 10 fois). La montmorillonite intercalée est séchée dans une étuve de séchage à 40°C pendant 4 jours, puis traitée à 200°C avec une montée en température de 5°C/min.

3.2. Traitement thermique

Le traitement thermique, réalisé au four de type LINN-ELEKTRO-THERM, consiste à traiter la montmorillonite intercalée (MMT-Cr et MMT-Cr-Al) à une température de 200°C avec une faible montée de température (5°C/min), sous un

flux d'oxygène de 5 l/h. Cette calcination permet d'éliminer les eaux constituant l'argile, et une partie des groupements OH restants pour obtenir des piliers rigides, et d'éliminer certaines impuretés (carbonates). (Figure 3.4).

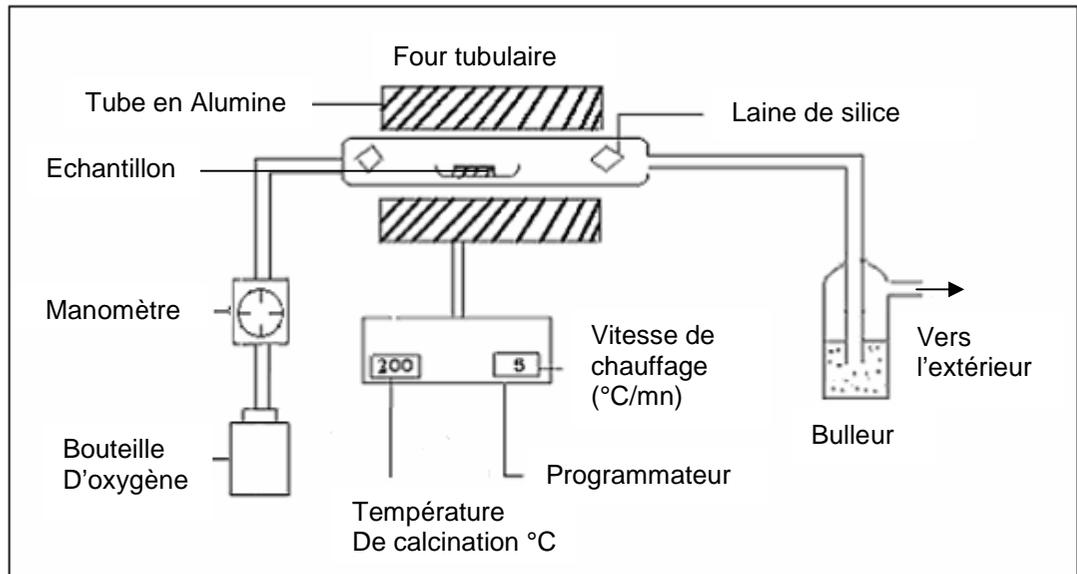


Figure 3.4 : Dispositif expérimental du traitement thermique au four

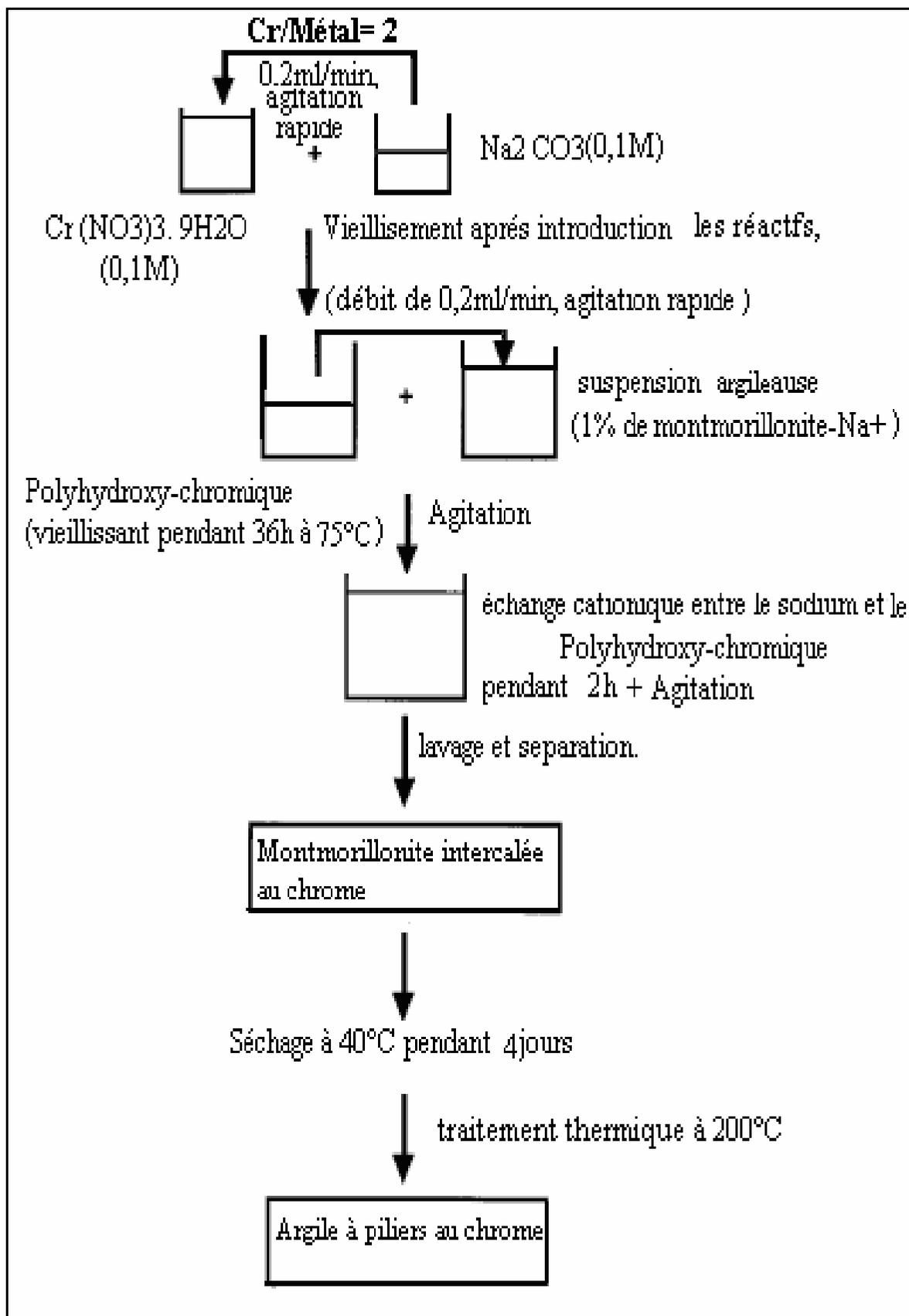


Figure 3. 2 : Schéma représentatif du processus de préparation de l'argile à piliers au chrome.

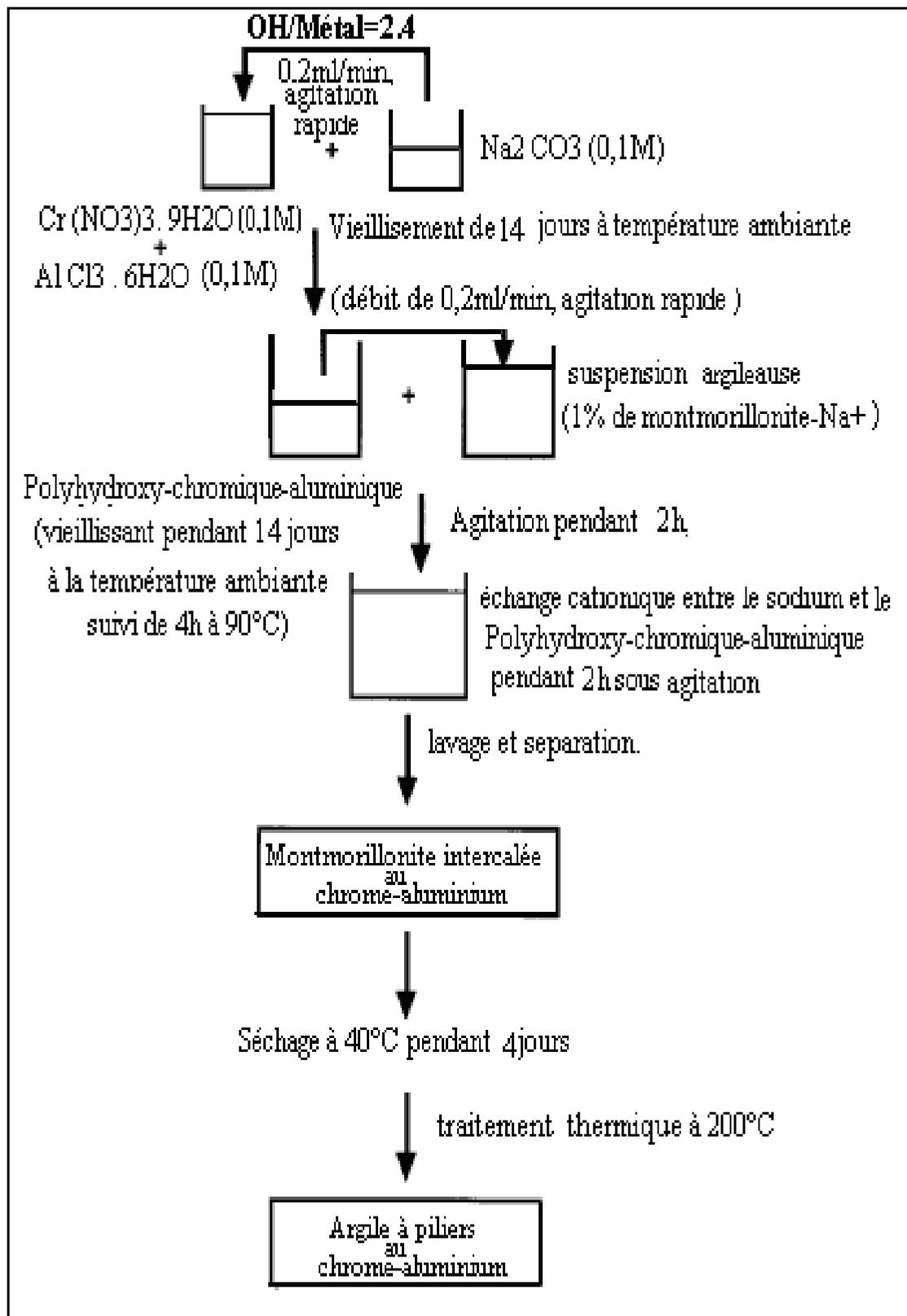


Figure 3.3 : Schéma de la préparation de l'argile à piliers au chrome-aluminium.

3.3. Méthodes et techniques de caractérisation

La caractérisation des échantillons préparés selon différentes méthodes techniques (fluorescence X, DRX, BET, IRTF et UV de solide) permet de voir les transformations subites par la montmorillonite, avant et après le pontage. D'abord, les différentes solutions intercalantes sont suivies par l'UV-vis au cours de vieillissement.

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée à la fin, pour analyser les produits de réaction.

3.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres d'absorption sont enregistrés en solution aqueuse, dans des cuves en quartz de trajet optique 1cm, dans la gamme spectrale de 350 à 600 nm. L'appareil utilisé, de marque SHIMADZU type 1201, est contrôlé par un logiciel sous Windows.

3.3.2. Fluorescence X

Depuis 1895, l'année de découverte du rayon X, de nombreux travaux concernant aussi bien l'émission de ces rayonnements que son interaction avec la matière ont conduit au développement de puissantes méthodes d'analyses, comme la fluorescence X.

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale, qui permet l'analyse de tous les éléments à partir du bore ($Z=5$).

La FX primaire a été utilisée par Von Hamos en 1945, et par Gillam et Heal en 1952 en ce concerne qui la FX secondaire. Leurs calculs ont été développés ultérieurement par Sherman (1956) puis par Shiraiwa et Fujino en 1966 qui ont formulés les équations utilisées pour l'exploitation quantitative de la FX [90].

Son seul inconvénient est que l'échantillon est irrécupérable en fin d'analyse, du fait de son prétraitement [91].

Principe

L'irradiation d'un échantillon par des rayons X primaires rend cet échantillon excité. Cependant, l'analyse de l'énergie et l'intensité des rayonnements secondaires émis par l'échantillon renseignent sur la nature et la

concentration massique des éléments contenus dans cet échantillon. Les échantillons peuvent être fournis sous forme liquide ou solide.

L'échantillon d'argile doit être broyé très finement et tamisé sans rejet, pour éviter tout effet de grain sur l'intensité du rayonnement. La poudre obtenue est additionnée à un fondant constitué de l'oxyde de lanthane (La_2O_3), tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . L'ensemble subit une fusion à température très élevée pour former un verre au borate de lithium parfaitement homogène et commode à utiliser [92]. C'est ce qu'on appelle, dans le langage courant la méthode de « la perle au borax ».

Toutes les analyses de fluorescence X sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Philips type PW 152 équipé d'une anticathode en rhodium.

3.3.3. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux solide (roches, cristaux, minéraux, argile...), présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et des plans réticulaires tridimensionnels.

Les rayons X ont été découverts en 1895 par W.Röntgen à Wüzburg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découvert "rayon X" avec le "X" comme l'inconnu en mathématique. Les rayons sont produits après éjection d'un électron interne d'un atome excité.

A la suite de la découverte des rayons, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux. En effet en 1912 le physicien Laue détermine, grâce à un réseau cristallin, la longueur d'onde de rayon X. Il devint possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les plans, grâce à ces mêmes rayons.

Principe

Les corps cristallins sont considérés comme des assemblages de plans réticulaires. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisis permet une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires.

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg, tel que

$$\sin \theta = n \lambda / 2d_{(h, k, l)} \quad \text{ou encore} \quad n \lambda = 2d_{(h, k, l)} \sin \theta$$

Où

d : distance réticulaire.

λ : la longueur d'onde du rayonnement (\AA).

θ : l'angle de diffraction exprimé en degré

Dans notre cas, l'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips, et de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). L'enregistrement des spectres est fait à une vitesse de (1 degré/ seconde), la plage 2θ balayée de 2° à 10° .

Les diffractogrammes sont obtenus sur l'échantillon soit sous forme orientée par dépôt de la suspension sur des plaques en verre séchées lentement à température ambiante, soit sous forme désorientée en poudre.

3.3.4. Mesure de texture

Afin de caractériser un solide dans l'absolu, on définit la quantité spécifique de gaz adsorbé, rapportée à la masse du solide.

La surface spécifique (exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) d'un support catalytique est l'une des caractéristiques essentielles. Elle varie d'un support à un autre.

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide fait appel à la physisorption d'un gaz à la surface du solide considéré. Par ailleurs, rappelons qu'une isotherme d'adsorption est la variation ($Q=f(P)$) de la quantité du composé adsorbée sur un solide, en fonction de la pression partielle d'un gaz adsorbé à une température T donnée. L'expression est tenue jusqu'à une pression limite de vapeur saturante P_0 à laquelle la condensation paraît.

Il existe cinq types d'isothermes dont la nature est liée à la porosité des solides. La plus simple est celle de Langmuir et elle se limite à la monocouche.

3.3.4.1 L'isotherme de Langmuir (isotherme de monocouche type I)

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [93]. en 1918.

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche.

L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption.

$$P/V = 1/bV_m + P/V_m$$

V : la quantité de gaz adsorbée.

V_m : la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide.

La pente de $P/V = f(P)$ donne V_m , ce qui permet de déterminer la surface spécifique, à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Il faut noter que l'isotherme au cours de traitement n'est applicable qu'à très faible pression, il existe d'autres formes diverses, beaucoup plus complexes, où la condensation en multicouches prend place.

3.3.4.2. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller.

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller [94] se sont attachés à décrire l'isotherme de type II. Ils ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle B.E.T. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées.

Les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$P/V (P_0 - P) = 1/V_m \cdot C + (C - 1)/V_m \cdot C \cdot P/P_0$$

C : constante donnée approximativement par la relation suivante

$$C = \exp [(E_1 - E_L)/RT].$$

E_1 : la chaleur d'adsorption de la première couche.

E_L : la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.

L'équation de BET est en générale valable dans le domaine $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$.

3.3.4.3. Choix de l'adsorbat pour la détermination des surfaces

Les gaz les plus couramment utilisés sont l'azote, le krypton, l'argon, le dioxyde et le monoxyde de carbone. Mais la condition précieuse sur laquelle est basée le choix de gaz, est bien la valeur de la constante C qu'apparaît dans l'équation de BET.

L'adsorbat idéal doit avoir une valeur de la constante C, qui ne soit ni trop petite, ni trop grande. Une très forte valeur de C révèle que l'adsorbat est très lié à la surface et risque de se fixer sur des sites spécifiques. Une très faible valeur de C indique une liaison faible, et dans ce cas, la mobilité latérale des molécules s'oppose à la constitution d'une monocouche organisée.

De ce fait le choix de l'azote (gaz inerte) comme adsorbat standard de référence est primordiale pour la mesure des surfaces.

3.3.4.4. Volume poreux

Dans le cas de solide microporeux, la valeur de l'aire ne correspond plus à une réalité physique précise. En effet, on ne peut plus parler de monocouche, car les pores ont des dimensions voisines de celles des molécules adsorbées et l'adsorption initiale correspond au remplissage de ces micropores.

Il est préférable d'utiliser dans ce cas, la notion de "volume microporeux".

Plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour sa détermination.

3.3.4.5. Méthode du t-plot

Son principe repose sur la comparaison de l'isotherme d'adsorption d'un solide poreux à l'isotherme standard d'un solide non poreux de même nature.

De Boer, Linsen et Osinga [95] ont pu proposer une relation unique entre l'épaisseur t de la couche adsorbée et la pression relative.

$$t = 0.354 V/V_m = f(P/P_0)$$

Si l'on porte graphiquement le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t donnée par la relation précédente :

- Pour des solides non microporeux, on obtient une droite passant par l'origine et dont la pente est une mesure de l'aire spécifique égale à l'aire BET.
- Pour des solides microporeux, la droite ne passe plus par l'origine. La pente de la partie linéaire donne accès à la surface externe S_t (surface des mésopores et macropores), et l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume microporeux (V_μ).

La différence entre l'aire BET et la surface externe (S_t) permet d'obtenir la surface microporeuse équivalente. La méthode t-plot peut être utilisée pour une estimation rapide de la surface.

3.3.4.6. La méthode de Kelvin

Il a été montré par Kelvin qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide, et la pression P .

$$r_p = t + C_1 / [\ln (P/P_0)]$$

r_p : rayon de pore

t : épaisseur de la couche adsorbée

C_1 : constante caractéristique de la couche adsorbée

De plus l'isotherme d'adsorption $V = f(P/P_0)$ définit un couple de valeur (P , V) c'est-à-dire qu'à chaque valeur de pression P est associé un volume de vapeur adsorbé par le solide. Il est alors possible d'écrire une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores $V = f(r_p)$. Cette relation donne le volume qui est nécessaire afin de pouvoir remplir, après condensation, tous les

pores du solide ayant au plus un rayon égal à r_p . On a alors accès à la répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores.

3.3.4.7. Methode B.J.H (Barret-Joyner-Halenda)

Pour la détermination de la répartition des tailles des pores, la méthode la plus utilisée est la méthode de BJH [96] qui repose sur les hypothèses suivantes :

- La présence de pores de forme cylindrique et ouverts aux deux extrémités.
- Les mesures de pression relatives P/P_0 prises sur l'isotherme de désorption.

Cette méthode permet le calcul de la surface et du volume de chaque catégorie de pores. La sommation donne respectivement, la surface cumulée S_{cum} et le volume poreux cumulé V_{cum} . On estime que la répartition obtenue est valable lorsque S_{cum} et V_{cum} sont égaux, respectivement à la surface BET et au volume adsorbé à saturation (V_{sat} pour P/P_0 voisin de 0.95).

La taille moyenne des pores est déterminée à partir de la distribution, en considérant la relation du diamètre $d = V/nS$, n est un facteur de forme égal à 0.5 pour des pores cylindrique.

3.3.4.8. Méthode de Dubinin

La théorie du remplissage des micropores développée par M.M.Dubinin dans les années 40 a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux.

L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [97] :

$$A = RT \ln (P_0 / P) = - \Delta G$$

Ce potentiel représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide à température T et à pression de saturation P_0 et l'état adsorbé (à température T et à pression d'équilibre P).

En 1947, Dubinin et Raduchkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [98.99] Sous sa forme moderne, l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit :

$$N = N_0 \exp [-(A/ E_0)^2]$$

N est la quantité limite que le charbon peut adsorber, A est le coefficient d'affinité et E_0 l'énergie caractéristique du solide.

N_0 est reliée au volume des micropores $W_0 = N_0 V_m$, avec V_m est le volume molaire de l'adsorbat.

Le modèle proposé par Dubinin et Astakhov est valable dans la zone de pression relative comprise entre 0.001 et 0.01.

Toutes les mesures ont été réalisées sur un ASAP 2010 de Micromeritics.

3.3.5. Spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse vibrationnelle. Il s'agit d'une technique d'analyse fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle permet de caractériser les fonctions chimiques de produits organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes, par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence. Donc il est possible d'identifier une substance inconnue, parce que chaque molécule possède ses propres caractéristiques IR.

Dans notre travail, cette technique va nous permettre d'obtenir un certain nombre de renseignements (structure, pontage....) concernant les argiles utilisées. Les analyses ont été effectuées sur un appareil (FTIR 8900, Shimadzu, logiciel IPER.IR).

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

3.3.6 UV –DRS

La spectroscopie de réflexion diffuse permet de déterminer la symétrie locale des cations métalliques supportés [100]. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Varian Cay 5E, en mode réflexion diffuse.

3.4. Analyse des produits de réaction

3.4.1 Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG).

La chromatographie est une technique d'analyse qui repose sur les interactions entre une phase stationnaire et une phase mobile. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est constituée d'un gaz vecteur en général inerte, et de l'échantillon à analyser. La nature des interactions entre la phase fixe et les différents composants de l'échantillon, ainsi que la programmation en température de la colonne, sont responsables du temps nécessaire pour que ces différents composés traversent la colonne. Cette durée est appelée temps de rétention.

Principe de fonctionnement

L'échantillon (un liquide volatil) est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une micro seringue qui va traverser une pastille en caoutchouc, appelée septum, pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. L'injecteur est traversé par le gaz porteur et porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Les quantités injectées peuvent varier de 0.2 à 5.0 μl .

Ensuite, une fois rendu volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emporté par le gaz porteur (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. La phase stationnaire peut être un liquide non (ou peu) volatil (chromatographie gaz-liquide) ou un solide adsorbant (chromatographie gaz-solide). Dans les deux cas, la phase stationnaire va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés (appelés solutés). Plus le composé a des affinités avec la phase stationnaire, plus il mettra du temps à sortir de la colonne. La grandeur expérimentale brute est appelée temps de rétention. C'est le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du soluté au détecteur. Pour favoriser le transport de tous les composés à travers la colonne (élution), il faut déterminer la bonne température du four. En général, la température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés. On peut travailler en isotherme, c'est à dire avec une température fixe durant toute l'analyse ou avec un programme de température qui varie.

A la sortie de la colonne, les composés rencontrent un organe essentiel qui est appelé détecteur. Cet appareil évalue en continue la quantité de chacun des constituants séparés au sein du gaz porteur grâce à la mesure de différentes propriétés physiques du mélange gazeux. Le détecteur envoie un signal électronique vers un enregistreur (sorte d'imprimante) qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics est appelé chromatogramme.

Le schéma de chromatographe en phase gazeuse est représenté dans la figure suivante

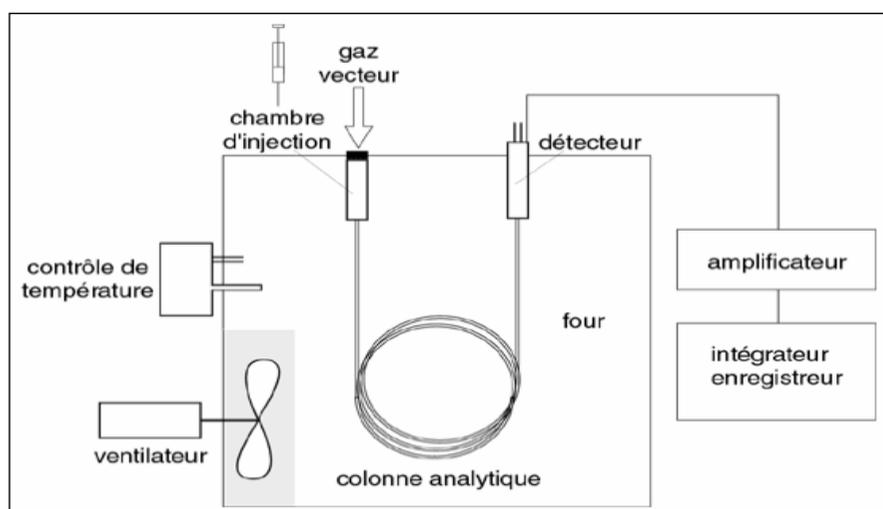


Figure 3. 5 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

3.4.2. Méthode de l'analyse quantitative

Nous avons utilisé pour l'analyse quantitative la méthode de l'étalon interne.

Une série de solutions doit être préparée de manière que l'éventail des concentrations soit plus large que la solution inconnue à analyser. En ajoutant l'étalon interne à la même concentration dans les solutions de la série, et dans la solution inconnue.

	Sol ₁	Sol ₂	Sol ₃	Sol ₄	Sol _n	Sol _{inconnu}
Concentration en solution C _T	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _n	C _{inconnue}
Concentration en étalon	C _E	C _E	C _E	C _E	C _E	C _E

On injecte chaque solution à part dans l'appareil chromatographe. On mesure les aires de pics S_T et S_E (S_T : surface du pic de la solution, S_E : surface du pic de l'étalon interne).

On trace la courbe C_T/C_E en fonction S_T/S_E .

Pour déterminer la concentration de la solution inconnue, il suffit de mesurer S_{inconnue}/S_E , puis extraire le rapport C_{inconnue}/C_E .

3. 5. Appareillages et conditions opératoires

L'analyse chromatographique a été effectuée au laboratoire de méthode d'analyse physique, au niveau du département de chimie industrielle. L'appareil utilisé est un chromatographe de marque SCHIMADZU.GC.17A.

La sensibilité de l'appareil est de l'ordre 1400, et son coefficient d'atténuation 4 ($A=4$).

Les conditions opératoires sont choisies suivant les polarités des composants de l'échantillon :

- ◆ Colonne OV17.
- ◆ Gaz vecteur : hélium (He).
- ◆ Température de la colonne : l'analyse est effectuée à programmation de température de 30°C jusqu'à 160°C, avec une vitesse de chauffage de 4°C/min. La température initiale est maintenue à 30°C pendant 4 min.
- ◆ Débit de la phase mobile 30 ml/min avec une pression de 120 KPa.
- ◆ Température de l'injecteur 200°C.
- ◆ Température du détecteur 220°C.

Finalement le schéma ci-dessous montre le montage de la réaction et ces accessoires :

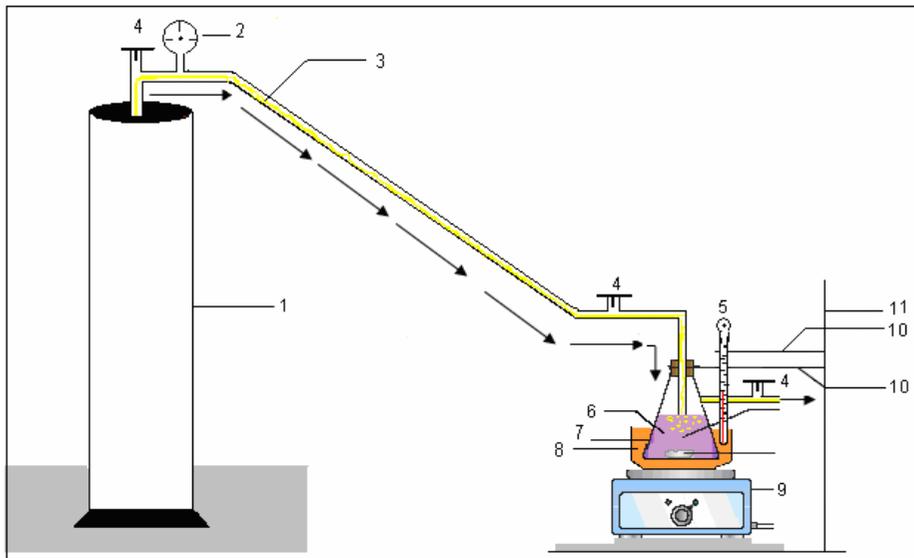


Figure 3.6 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de hexanol-1.

- | | |
|------------------------|--|
| 1- Bouteille d'Azote. | 2- Manomètres. |
| 3- Azote (gaz inerte). | 4- Robinet à deux voies. |
| 5- Thermo-couplé | 6- Mélange réactionnel. |
| 7- Réacteur. | 8- Huile (pour garder la température constante). |
| 9- Plaque chauffante. | 10- Pince |
| 11- Statif. | |

CHAPITRE 4 RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Introduction

L'obtention d'un matériau microporeux, destiné à la catalyse stable thermiquement, à partir de la montmorillonite, intercalée au chrome seul et en alliage avec l'aluminium, est le but de ce travail.

Le matériau préparé est caractérisé, par différentes techniques, complémentaires. On établit une « carte d'identité », qui donne accès aux informations permettant de comprendre et d'agir sur son comportement.

La fluorescence X pour la composition élémentaire.

La diffraction des rayons X (DRX), qui met en évidence les différentes transformations qu'a subit la montmorillonite, au cours du processus de l'intercalation.

La physisorption à 77K renseigne sur la surface spécifique offerte par ces argiles modifiées. L'étude de la porosité est faite par la méthode Dubinin-Astakhov.

L'IRTF va nous permettre d'obtenir un certain nombre de renseignements (structure, pontage....) concernant les argiles utilisées.

- L'UV-Visible du solide pour détermine la symétrie locale des cations métalliques supportés.

4.2. UV-Visible et pH de la solution pontante

L'étude du polymère a été suivie par spectrométrie UV-Visible, ainsi que par la mesure du pH.

4.2.1. La solution pontante au chrome

La solution de nitrate de chrome nano-hydraté ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a une couleur bleutée, due essentiellement [101] aux ions du chrome monomérique Cr^{3+} . Deux bandes d'absorption (λ_{max}), la première à 406 et la deuxième à 573

nm, accordées aux transitions électroniques [23] ${}^4A_{2g}$ ${}^4T_{1g}$ et ${}^4T_{1u}$ ${}^4T_{2g}$ respectivement sont présentes dans la figure 4.1.

Ces mêmes remarques sont observées au cours de la préparation de la solution pontante du Cr/Argile =10 mmol/g. En effet, Lorsqu'on ajoute la solution du Na_2CO_3 à la solution de chrome, la couleur change graduellement du bleu-vert au vert foncé. Ce virage indique l'hydrolyse du chrome (Cr^{3+}) [102], il accompagne un décalage dans les λ_{max} de 406 à 422 et de 573 à 588 nm respectivement.

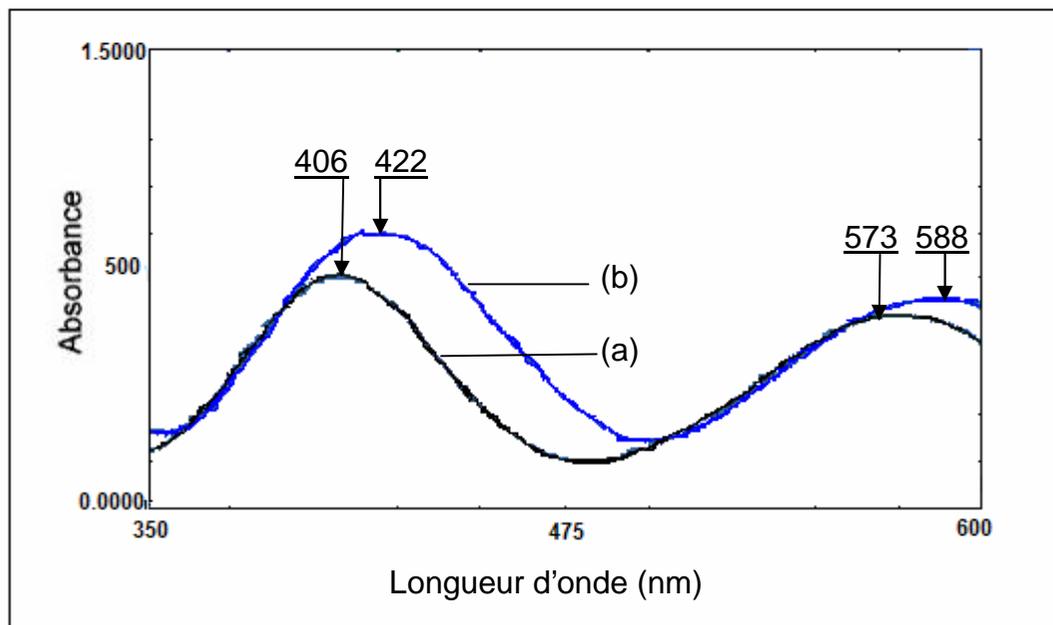


Figure 4.1 : Spectre UV-Visible de la solution pontante de chrome

(A) nitrate de chrome 0.1M

(B) vieillie à 75 °C pendant 36 h.

La mesure du pH de la solution durant le vieillissement, à cette température, montre une importante diminution de 4.7 à 2.7, puis reste presque constant comme le montre la figure 4.2.

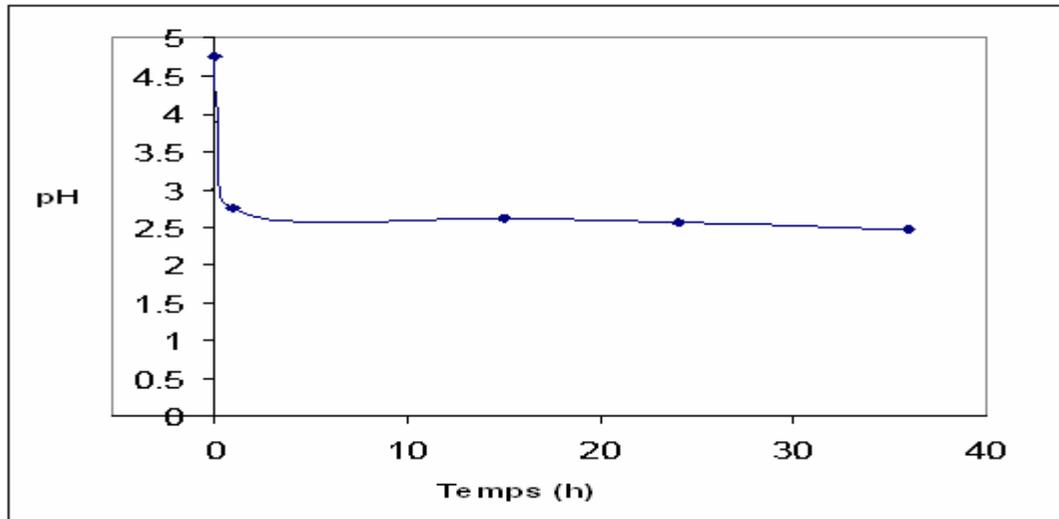


Figure 4.2 : Variation de pH au cours du vieillissement 75 °C pour l'échantillon Cr/argile= 10mmol/g.

Cette figure montre bien que la valeur de pH est restée constante à partir de la première heure, et varie autour de 2.5.

Ce même phénomène était observé par Pinnavaia et al [23] et confirmé par Khouli [24]. Ils ont remarqué que cette valeur va diminuer lorsque la solution vieillit à une température élevée (90°C), avec un déplacement du pH_{max} très important par rapport à celui observé à T_{amb} .

Ces remarques conduisent à penser que l'étape de polymérisation la plus importante, à température élevée, est très rapide.

Les différents résultats obtenus précédemment sont résumés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : La variation de pH et déplacement de bandes d'absorption au cours du vieillissement 75 °C d'une solution pontante Cr/Argile = 10 mmol/g.

Temps	Transition	${}^4A_{2g}$	${}^4T_{1g}$	${}^4T_{1u}$	${}^4T_{2g}$	pH
	0 h			406		
1 h			-		-	2.75
15 h			-		-	2.63
24 h			-		-	2.56
36 h			422		588	2.48

Plusieurs auteurs, notent la présence de nouvelles espèces plus importantes que le chrome monomère $(Cr(H_2O)_6)^{3+}$. Ces espèces, montrent la présence d'un dimère [103-106] de formule brute $[(Cr_2(OH)_2(H_2O)_8)]^{4+}$, trimère [106.107] de formule $[(Cr_3(OH)_4(H_2O)_9)]^{5+}$ et un tétramère formé par la réaction de deux dimères. Il est présent sous forme ouverte $[(Cr_4(OH)_6(H_2O)_{11})]^{6+}$ et/ou fermée de formule $[(Cr_4(OH)_5(H_2O)_{10})]^{5+}$ [23.108] et d'autres taille plus grande comme le penta et le hexamère [23.109] sont aussi observées.

Ces résultats, regroupés par Drilja et al [110], sont présentés par la figure 4.3.

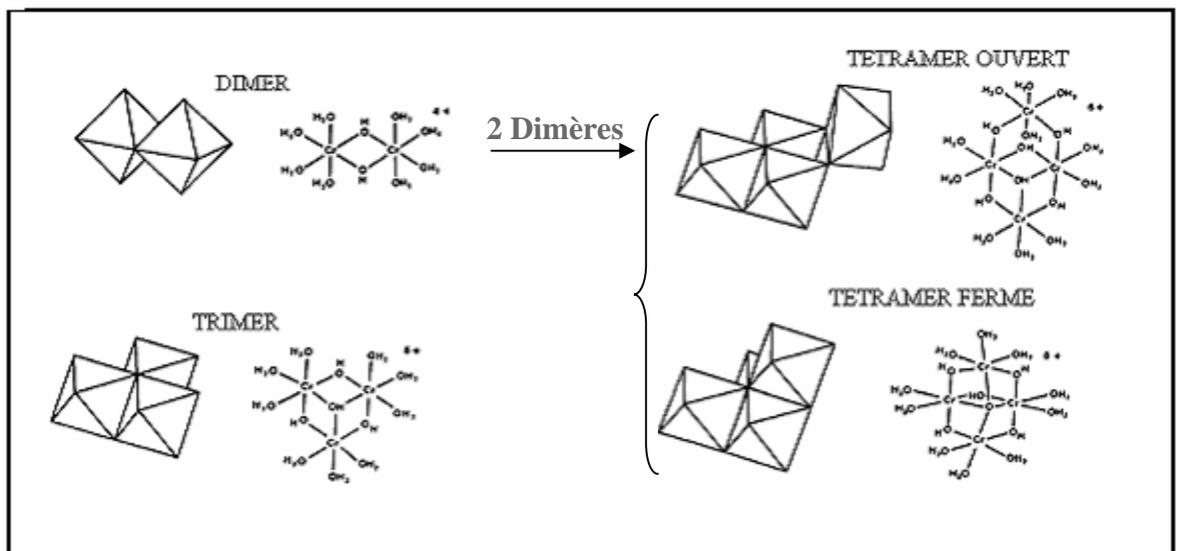


Figure 4.3 : Structure des espèces polymériques de chrome (III) (POHC).

L'hydrolyse du chrome, pour former les unités oligomériques, est envisagée comme le déplacement des protons dans la sphère du cation métallique, à partir des molécules d'eau.



En fin de réaction, des unités oligomériques sont formées [111] et toutes les molécules d'eau ont perdu leurs protons.

Les unités formées peuvent à leur tour donner des polymères de grande taille, liées par des ponts oxo ou hydroxo.

Un exemple, dans ce cas, est proposé par A. Drljaca et coll [112], qui suit la polymérisation d'un dimère (figure 4.4).

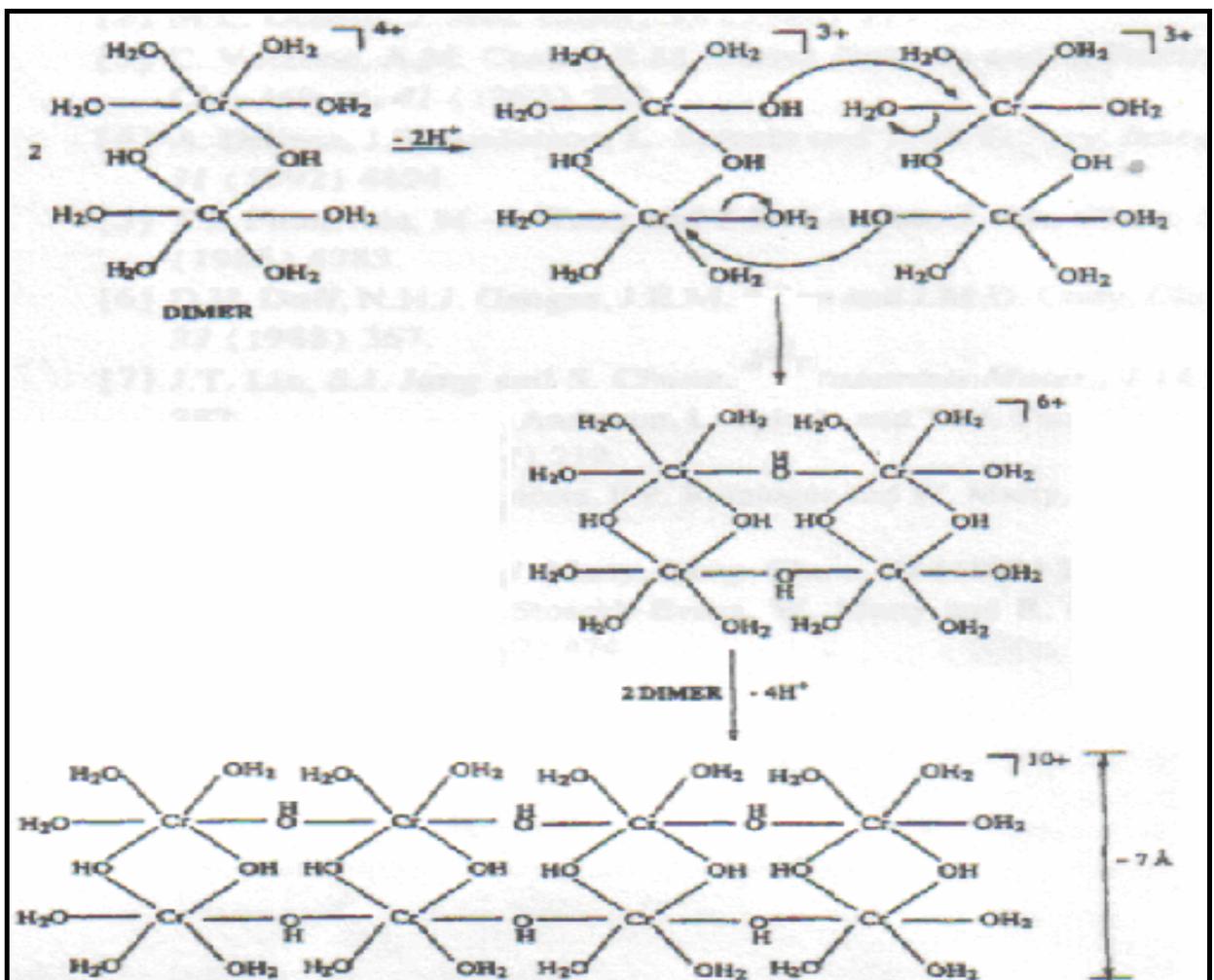


Figure 4.4 : Représentation de la réaction de polymérisation d'une unité dimère.

Les molécules d'eau coordonnées sur cette unité (à une dimension de $5 \times 7 \text{ \AA}$ approximativement), peuvent perdre leurs protons pour former un tétramère, qui

fait suivre la même réaction, en présence des autres unités dimères, pour obtenir finalement un polymère d'une structure planaire d'une épaisseur d'environ 7Å°.

4.2.2. La solution pontante au chrome-aluminium

Le temps et la température de vieillissement de la solution pontante mixte sont des facteurs qui orientent le déplacement des bandes d'adsorption du chrome.

En effet, l'expérience montre d'une part, que le vieillissement a un effet notable sur le déplacement des bandes d'absorption du chrome dans la solution de chrome-aluminium (tableau 4.2). Cependant, plus le temps est important, plus le déplacement vers les plus grandes longueurs d'ondes est important.

Tableau 4.2 : Déplacement des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante Cr/Al = 2.5 mmol/mmol.

Cr/Al = 2.5 mmol/mmol	Temps de vieillissement (h)	Transition	
		A _{2g} 4T _{1g}	4T _{1u} 4T ₂
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-	406	573
Cr-Al	01	407	573
"	24	413	575
"	48	413	575
"	96	414	576
"	144	414	576
"	168	414	576
"	192	415	577
"	240	415	577
"	264	415	578
"	312	415	579
"	336	415	580

D'autre part, on observe que l'intensité des spectres baisse, de plus en plus lorsque, les spectres s'aplatissent (figure 4.5).

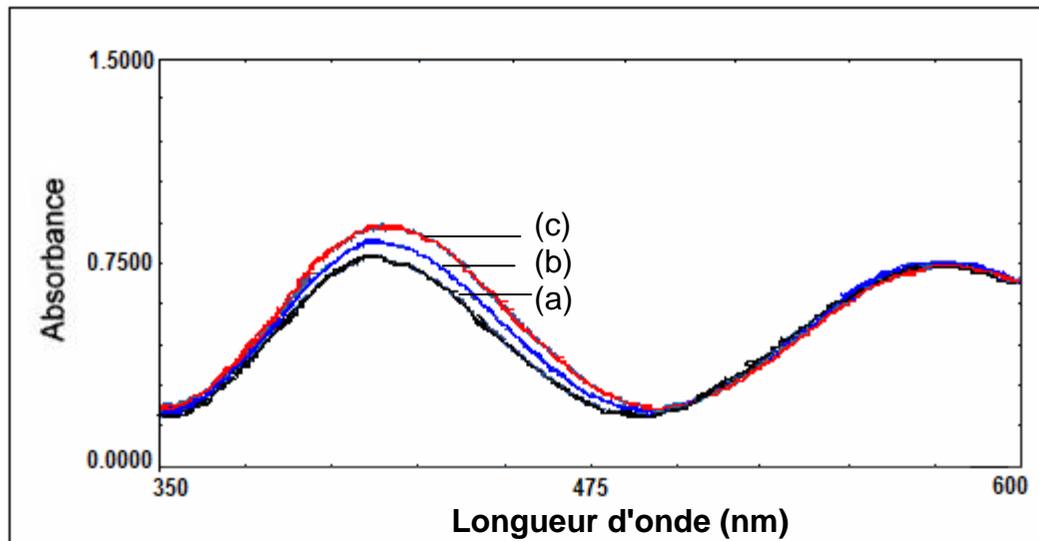


Figure 4.5 : Spectre UV-Visible de la solution pontante de chrome- Aluminium
 a) après une journée
 b) après sept jours
 c) après 14 jours

Ce phénomène, est du probablement à l'aluminium, qui conduit à la formation d'espèces autres que celles formées dans la solution de chrome simple. Nous pouvons remarquer, aussi que (figure 4.6) le pH a peu varié (presque constant). Il reste à des valeurs acides.

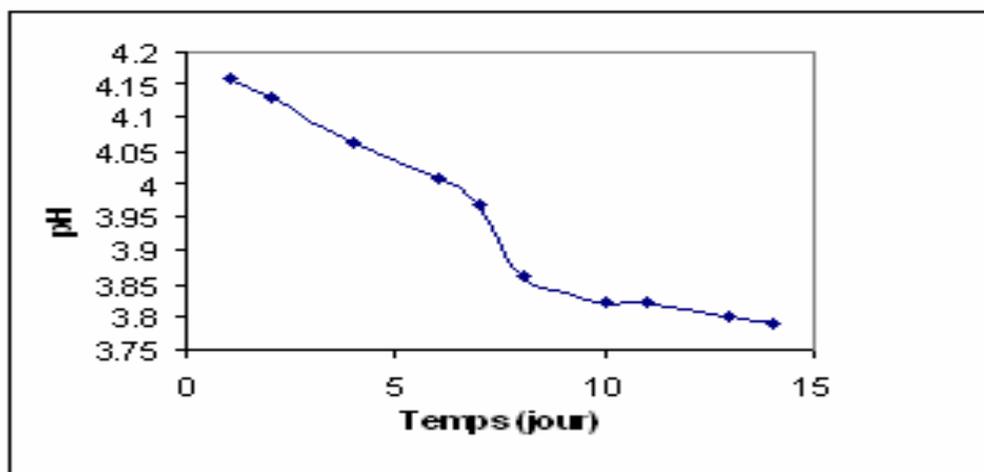


Figure 4.6 : Variation de pH au cours de temps de vieillissement pour l'échantillon Cr/Al = 2.5 mmol/mmol.

Cette acidité est peut être alors, liée à la libération des protons H^+ au cours d'hydrolyse du chrome et aluminium dans le processus de formation des nouvelles espèces polymériques.

Cette remarque est observée pour tous les autres échantillons (figure 4.7).

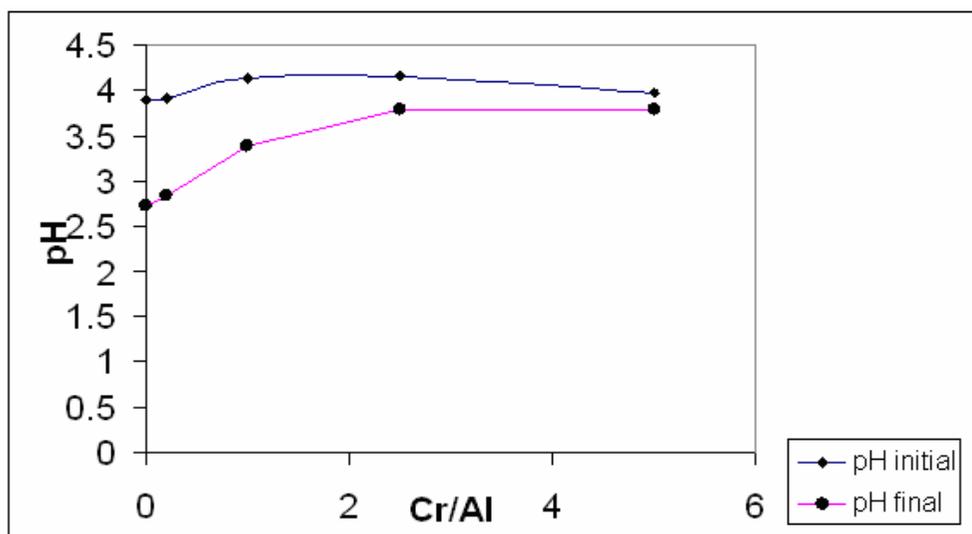


Figure 4.7 : Variation de pH au cours de temps du vieillissement pour l'échantillon $Cr/Al = 2.5 \text{ mmol/mmol}$.

Nous avons résumé les valeurs du pH présentés sur la figure précédente dans le tableau 4.3

Tableau 4.3 : Valeurs de pH de différentes solutions pontante chrome-aluminium.

Cr/Al \ pH	0.0	0.2	1.0	2.5	5
pH initial	3,90	3,92	4,13	4.16	3,97
pH final	2,72	2,84	3,39	3.79	3.79

4.3. Fluorescence X

L'analyse chimique des différents échantillons, par cette technique, permet de donner une idée sur la composition de la montmorillonite avant et après intercalation, et d'établir (avec précision) sa teneur en ses éléments.

Les résultats de l'analyse des échantillons argile brute [113] Mont-Na, MMP-Cr 10mmol/g, MMP-Al 10mmol/g et MMP-Cr-Al avec un rapport de Cr/Al de 0.2 et 2.5 mmol/mmol sont résumés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Résultats de l'analyse FX de quelques échantillons de l'argile pontée.

Échantillon \ Élément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	PAF
Argile brute	65.39	17.25	2.10	1.20	1.42	2.15	0.60	0.00	0.20	8.20
MMT-Na	57.12	19.87	2.62	0.43	3.10	4.02	2.70	0.00	0.24	11.18
MMP-CrAl-0.2	55.31	22.20	2.64	<0.01	1.80	0.09	3.28	1.50	0.23	13.14
MMP-CrAl-2.5	53.82	18.14	2.56	<0.01	1.80	0.09	2.91	7.33	0.22	13.00
MMP-Cr-10	50.01	17.01	2.71	<0.06	1.39	0.12	2.80	9.62	0.22	15.00
MMP-Al-10	56.97	23.12	2.92	<0.01	2.01	0.20	3.00	0.00	0.23	11.00

PAF : Perte au feu à 900°C (en % Poids)

La première remarque concerne le rapport SiO₂ /Al₂O₃ de l'argile purifiée et intercalée, évalué à 2,9. Cette valeur diminue par rapport à celle de la bentonite brute 3,8, cette diminution montre la bonne purification de l'argile (l'élimination du quartz). De plus ces résultats restent toujours en accord avec les données de la littérature. En effet, Du chaufour [114] admet que, ce rapport varie entre 2 à 5,5 pour une argile montmorillonite. Cela confirme bien l'appartenance de nos échantillons à la famille des "aluminosilicates". On remarque aussi que le phénomène d'intercalation n'a pas vraiment affecté ce rapport.

Dans les échantillons intercalés, nous observons une diminution notable de la composition en Na₂O (<0.20%) et CaO (<0.01%) par rapport à la Mont-Na (4.02 et 0.43 respectivement). Ceci montre bien que ces éléments ne rentrent pas dans la composition du feuillet, et s'échangent facilement. Cela confirme qu'ils s'éliminent après le processus d'intercalation, et participent à la capacité d'échange cationique de la montmorillonite.

L'intercalation du chrome, est justifiée par la présence d'oxyde chromique dans l'analyse des échantillons. On peut remarquer l'augmentation de leur teneur, qui marche dans le même sens avec celle du rapport Cr/Al. Cette augmentation est de 0 à 7.43% lorsque le rapport Cr/Al passe de 0 à 2.5 mmol/mmol, (avec une augmentation importante dans le teneur de Al_2O_3 qui augmente avec l'inverse du même rapport). De même la teneur est de 9.62% lorsque l'argile est pontée au chrome seul avec un rapport de 10 mmol /g.

4.4. La diffraction des rayons X

Cette technique permet de mettre en évidence les différentes transformations que subit la montmorillonite et la stabilité thermique des matériaux préparés.

4.4.1. La purification de l'argile

Le spectre DRX d'une bentonite, à l'état brut (figure 4.8a), montre une distance basale de 15.21\AA . Le spectre, montre la présence de plusieurs phases cristallines (quartz, feldspath,...etc.) et aussi la présence des autres impuretés argileuses comme l'illite. Ce résultat est confirmé par O. Bouras [113].

Lorsque cette bentonite subit une purification (figure 4.8b), qui conduit à l'élimination de ces impuretés et l'homoionisation sodique, la distance basale diminuée jusqu'à 12\AA environ.

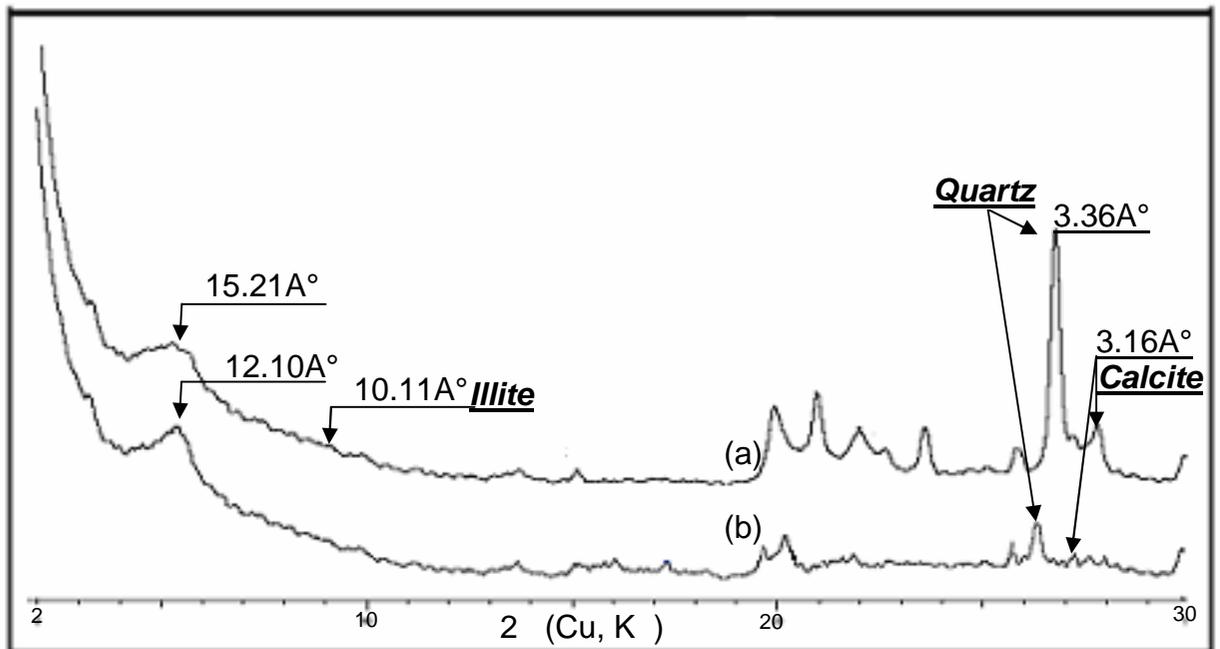


Figure 4.8 : Spectre DRX de la bentonite a) argile brute.
b) argile purifiée.

Quand cette argile est purifiée et traitée par une solution polyhydroxymétalliques (chromique ou aluminochromique), la plupart des ions échangeables (généralement Na^+) sont échangés par ces polymères de grandes tailles par rapport à celle de la Na^+ . Ceci traduit l'obtention des espacements interfoliaires plus importants que ceux de l'argile purifiée.

4.4.2. Effet du rapport

L'argile pontée par les polycations de chrome et de chrome-aluminium, que nous avons préparée, donne des distances basales importantes. Ces distances sont influées directement par les rapports que nous avons étudiés, tels le rapport de Cr/Argile mmol/g et le rapport de Cr/Al mmol/mmol.

4.4.2.1. Effet du rapport Cr/argile

Les spectres DRX (figure 4.9) présentent les échantillons de la montmorillonite pontée au chrome seul dans les conditions suivantes :

- $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cr}^{+3} = 2$ meq/mmol et $\text{Cr}/\text{argile} = 5, 10$ et 20 mmol/g
- Calcinée à 200°C .

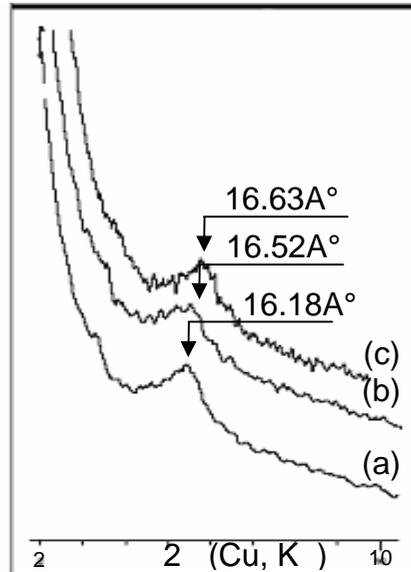


Figure 4.9 : (a, b, c) Spectres DRX des échantillons ponté au chrome.

- (a)-MMP-Cr = 5 mmol/ g
- (b)-MMP-Cr = 10 mmol/g
- (c)-MMP-Cr = 20 mmol/g

Les résultats des spectres permettent d'accéder aux valeurs d_{001} qui sont résumées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Effet du rapport Cr / Argile sur la distance basale.

Cr/ Argile (mmol/g)	d_{001} (Å)
5	16,18
10	16,52
20	16,63

Les résultats obtenus montrent bien que l'intercalation du chrome seul, à différents rapports, conduit à l'élévation de la distance basale de l'argile de 12 à 16 Å environ. Cette élévation est marquée dans le même sens du rapport Cr/Argile, avec une très légère augmentation.

Lorsque ce rapport passe de 5 à 20 mmol/g, la distance basale passe de 16.18 à 16.62 Å. Ceci se traduit par la formation de polymères d'une taille comparable à cette gamme, qui ont constitués la majorité des espèces formées. Ces polymères

sont retenus sélectivement [115] entre les feuillets argileux, même en présence d'autres espèces à degré de polymérisation très important, qui sont en générale fixés sur la surface externe. En effet, cette rétention sélective produit un espacement presque constant (variation de 2.7% seulement).

4.4.2.2. Effet du rapport Cr/Al

Les spectres DRX, présentés dans la figure 4.10 et 4.11 des échantillons d'argile intercalées au chrome-aluminium, sont préparés selon les conductions optimisées par Zhao et al [28]:

$\text{CO}_3^{-2} / (\text{Cr} + \text{Al}) = 2.4 \text{ meq/mmol}$

(Cr+Al) / argile de 10mmol/g et nous allons les divisés en deux séries

-la première le rapport Cr /Al < 1 mmol/g

-la deuxième le rapport Cr/Al/ 1 mmol/g

Ces échantillons sont Calcinés à 200°C.

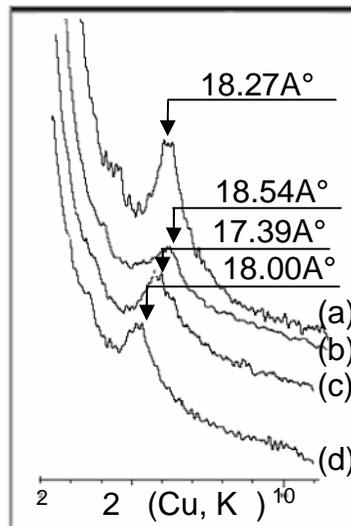


Figure 4.10 : (a, b, c et d) Spectres DRX des échantillons pontés au

Chrome-aluminium Cr /Al< 1 :

(a)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.0 mmol/mmol calcinée.

(b)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.2 mmol/mmol calcinée

(c)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.5 mmol/mmol calcinée

(d)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.8 mmol/mmol calcinée

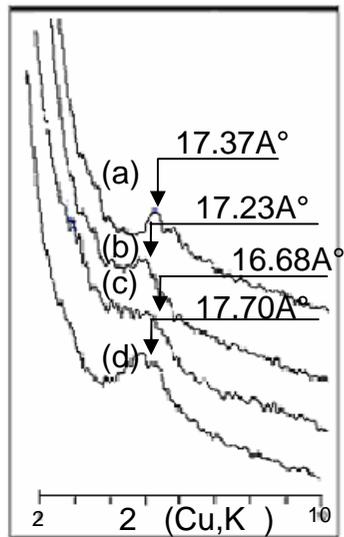


Figure 4.11 : (a, b, c et d) Spectres DRX des échantillons pontés au

Chrome-aluminium. Cr /Al 1 :

(a)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 1.0 mmol/mmol calcinée.

(b)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 1.2 mmol/mmol calcinée

(c)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 2.5 mmol/mmol calcinée

(d)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 5.0 mmol/mmol calcinée

Les distances basales des différents échantillons, préparés après la calcination, sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 4.6 : Effet du rapport (Cr + Al) / Argile sur la distance basale.

Cr /Al (mmol/mmol)	d_{001} (Å)
0.0	18.27
0.2	18.54
0,5	17.39
0.8	18.00
1.0	17.37
1.2	17,23
2,5	16,68
5	17,70

Selon le tableau 4.6, on remarque que l'introduction mixte du chrome-aluminium, permet l'écartement des feuillets de l'argile entre 16 et 18Å°.

Ces résultats confirment qu'un bon pontage est fait. Il conduit à l'augmentation de l'espace interfolier, comparé au pontage simple [28.116]. Cette augmentation suggère que les polymères mixtes sont de plus grande taille, que ceux formés par le chrome simple [117].

Dans la première série, où le rapport Cr/Al < 1, les distances basales sont de l'ordre de 18Å°.

En effet, la distance basale de la montmorillonite intercalée par l'aluminium (Cr/Al=0.0) est de 19.97Å°. Après la calcination à 200°C, elle est de 18.27Å°. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Canizares et coll [34] qui ont conclu que l'espèce formée est un polymère d'une taille comparable à celle de Keggin. De même, Khallaf et coll [113], ont montré, après une étude par DRX d'une argile intercalée par l'aluminium, que les polymères d'hydroxy-aluminique sont susceptibles de fournir des expansions de l'ordre de 20Å° et qui correspondent à un polymère formé de 13 ions d'Al décrit par G.johansson [118], ce polymère d'aluminium est constitué par un cœur de AlO_4 d'une coordinance tétra, et une couverture d'une coordinance pseudo-octa [111.119] (figure 4.12).

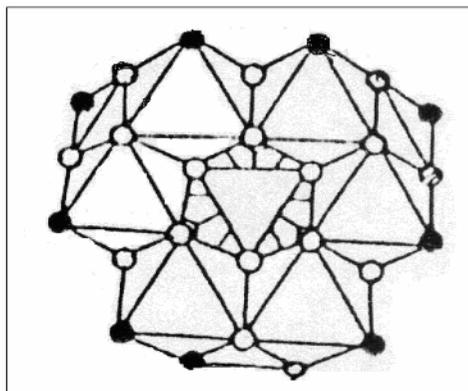


Figure 4.12 : Représente de la structure du noyau Keggin.

Lorsque le rapport passe de 0.2 à 0.8, la distance basale reste dans le même ordre que celui de MMP-Al. Dans ce cas là, la somme des atomes dans le mélange de chrome-aluminium est proche de celui de l'aluminium seul [28.116]. Par conséquent, les polymères formés ont la même taille que celle de l'aluminium. Les ions de chrome présents décorent les piliers d'aluminium [30] par une réaction de remplacement d'Al dans quelques sites dans la structure keggin [117]. La structure keggin de formule $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ qui normalement formée, reste d'une même taille mais de formule générale [28].

$[Al^{IV} (Al_{12-x} Cr_x)^{VI} O_4 (OH)_{24}]^{+7}$ avec ($x = 1, 2, 3$). Cependant, Pour le rapport $Cr/Al=0.5$, la distance basale obtenue est inférieure à 18\AA . Ce résultat suggère qu'il peut se former des ponts mixtes suite à des échanges compétitifs [120] avec le sodium de la montmorillonite, d'où absence de formation de la structure Keggin.

Dans la deuxième série la distance basale est de l'ordre de 17\AA .

Pour ces rapports la somme des atomes de ($Cr + Al$) dans le mélange est proche de celle de la MMT pontée au chrome seul, et plus grand que celui de la MMT pontée à l'Al seul [28.116]. Ainsi, la structure Keggin est transformée en présence d'un excès de chrome et des ponts mixtes sont formés [30].

La figure 4.13 schématisée la transformation subit les piliers d'argile pontée avec un pontage mixte.

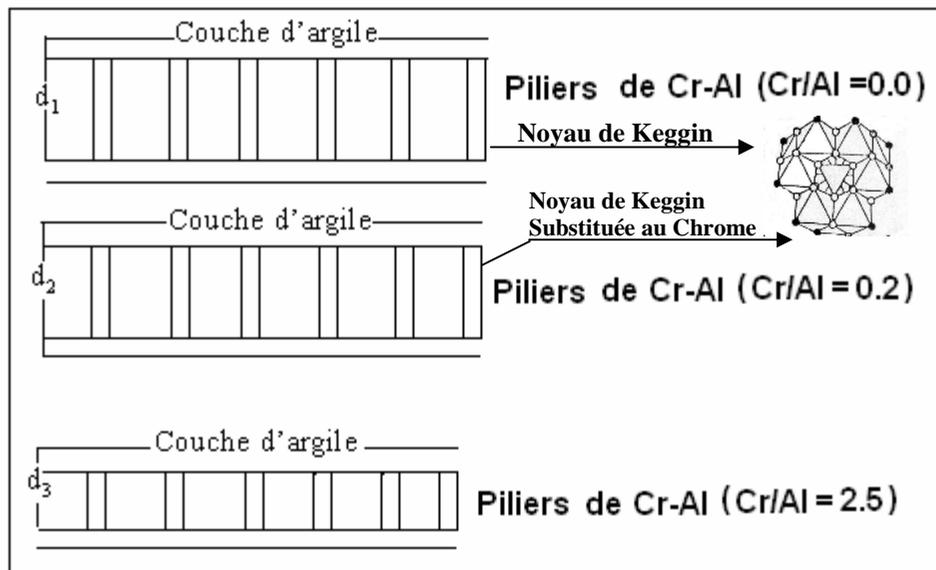


Figure 4.13 : Description schématique de l'effet du rapport Cr/Al sur la distance basale.

4.4.3. Effet du traitement thermique

Les spectres DRX des échantillons $Cr/Argile = 10$ et 20 mmol/g et de Cr/Al mmol/mmol sont présentés dans les figures 4.14 et 4.15.

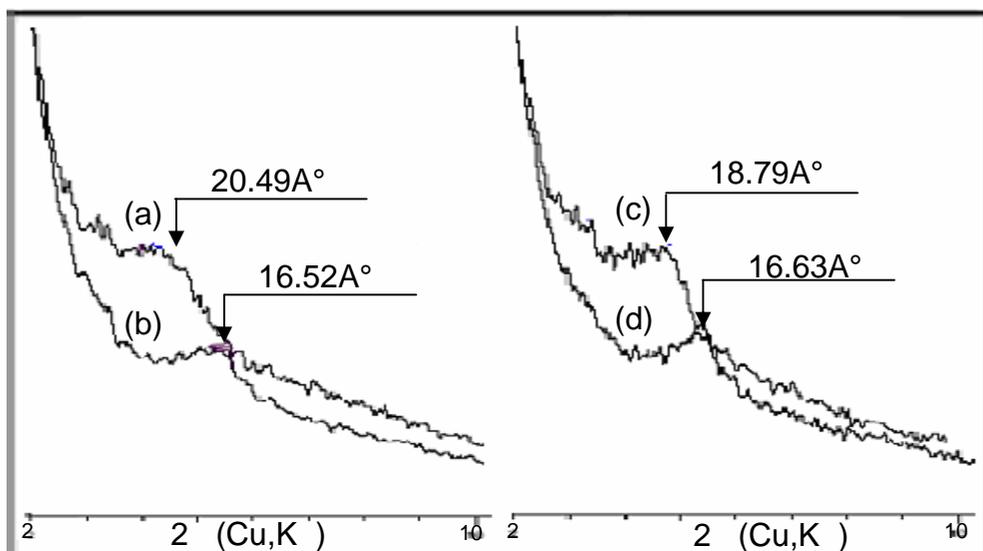


Figure 4.14 : Spectres DRX des échantillons intercalés au chrome
 a) MMT-Cr, Cr/argile=10mmol/g. c) MMT-Cr, Cr/argile=20mmol/g non calcinée.
 b) MMP-Cr, Cr/argile=10mmol/g .d) MMP-Cr, Cr/argile=20mmol/g calcinée.

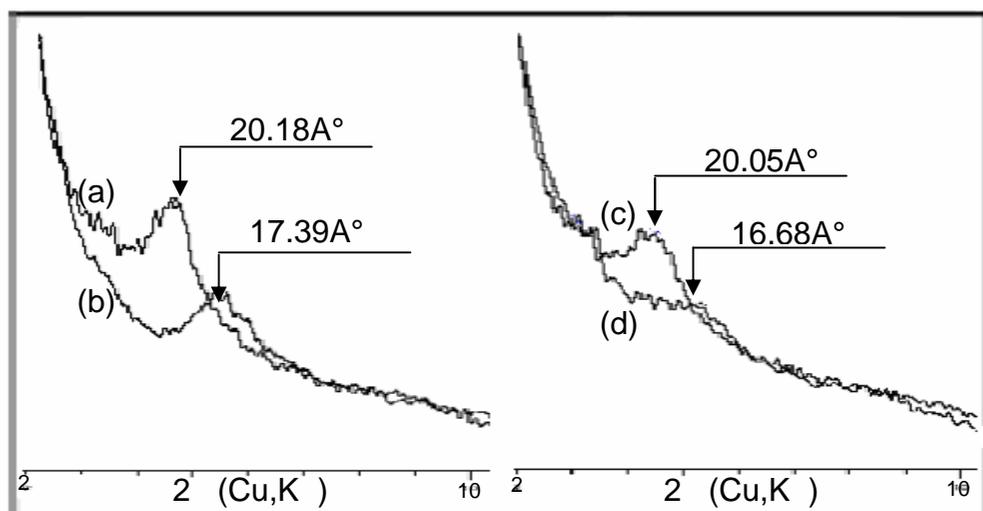


Figure 4.15 : Spectres DRX des échantillons intercalés au Chrome-aluminium :
 a) MMT-Cr-Al, Cr/Al =0,5mmol/mmol. c) MMT-Cr-Al, Cr/Al =2,5mmol
 non calcinée.
 b) MMP-Cr-Al, Cr/Al = 0,5mmol/mmol. d) MMP-Cr-Al, Cr/Al = 2,5mmol/mmol
 calcinée.

Les distances basales des différents échantillons, préparés avant et après la calcination, sont représentées dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Effet du traitement thermique sur la distance basale.

Cr/argile (mmol/g)	d_{001} MMT-Cr non calciné	d_{001} MMP-Cr calciné à 200°C
10	20,49	16,52
20	18,79	16,63
Cr+Al/argile (mmol/g)	d_{001} MMT-Cr-Al non calciné	d_{001} MMP-Cr-Al calciné à 200°C
0.0	19.97	18.27
0,5	20,18	17.39
2,5	20.05	16.68

Les résultats montrent bien que le traitement thermique des échantillons intercalés, simple et mixte à 200°C avec une montée lente sous un flux d'oxygène (5 l/h), a un effet notable sur l'évolution de la distance basale. Ce traitement permet la déshydratation et la deshydroxylation partielle. Le départ de ces espèces conduit à une diminution de la taille des polymères, ce qui justifie l'abaissement de l'espace interfolaire.

Dans le cas de pontage simple, nous avons remarqué qu'il y a une diminution brutale de 20Å° jusque 16Å° environ. Cela suggère que le degré d'hydratation de ces polymères est très important.

4.5. Mesure texturale

La physisorption de l'azote à 77K nous renseigne sur la texture des différents échantillons préparés.

La surface spécifique de la montmorillonite purifiée, (40m²/g). Se voit augmentée après l'intercalation par les polyhydroxymétalliques de chrome et chrome-aluminium.

La première remarque, tous les échantillons ont montré une évolution importante dans l'aire spécifique. Cette évolution suggère le développement d'un système poreux dans l'espace interfolier [113] Qui justifie l'introduction des polymères de chrome et chrome-aluminium, de grande taille entre les feuillets de

la montmorillonite. Cela nous conduit de dire que leur présence et la différence de taille sont parmi les variables les plus importantes qui peuvent affecter la surface et la porosité de l'argile [115].

L'interprétation des isothermes adsorption-désorption est riche en informations sur la texture de l'argile préparée.

Les principaux paramètres qui permettent d'évaluer la surface spécifique sont le volume poreux et la distribution poreuse.

4.5.1. Effet du rapport

L'effet des différents rapports étudiés dans la préparation de l'argile intercalée tels le rapport Cr/argile et Cr/Al, est suivi par la physisorption de l'azote à 77K, pour voir leur influence sur l'évolution de la texture de nos matériaux.

4.5.1.1. Effet du rapport Cr/ Argile

Dans la figure 4.16 nous présentons l'isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon MMP-Cr avec un rapport 10mmol/g.

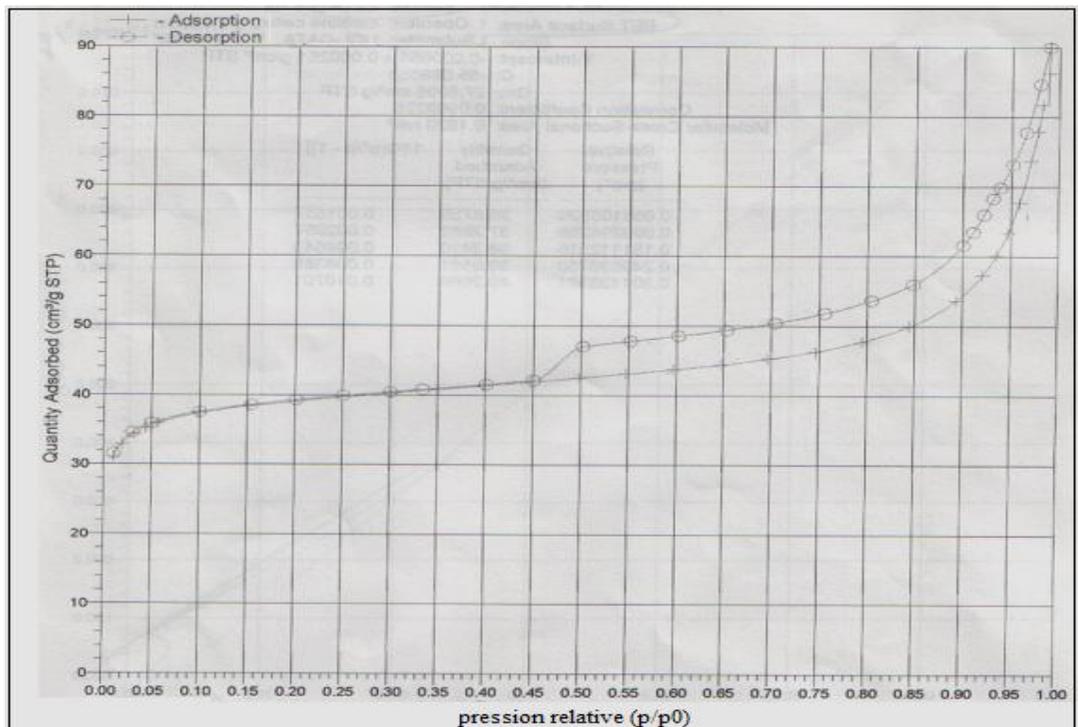


Figure 4.16 : Isothermes adsorption-désorption de l'échantillon pontée au chrome avec un rapport de 10mmol/g.

Nous observons, une isotherme de type IV selon la classification de l'IUPAC [121]. L'allure de la courbe en basse pression est caractéristique de solide microporeux. Cette microporosité est associée à une fraction mésoporeuse appréciable présentée par la boucle d'hystérésis assez large.

Ces mêmes observations sont remarquées dans les autres échantillons pontés au chrome. D'après ces remarques on peut résumer les différents paramètres texturales de l'argile pontée au chrome dans le tableau 4.8

Tableau 4.8 : Les différents paramètres texturales de l'argile pontée au chrome.

Rapport Cr/ Argile (mmol/g)	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\mu p}$ (m^2/g)	S_{Lang} (m^2/g)	V_{pt} (cm^3/g)	$V_{\mu p}$ (cm^3/g)	Taux de la μ -p (%)
0	40.17	-	-	-	-	-
5	120.03	58.57	159.02	0.121	0.0316	26.12
10	122.51	60.39	162.09	0.126	0.0340	27.45
20	128.84	65.86	169.81	0.128	0.0360	28.12

A partir des résultats obtenus par l'analyse des isothermes d'ads-des, des différents échantillons, on peut remarquer que le processus de pontage produit un matériau à une surface spécifique très importante, due essentiellement au système poreux créé dans l'espace interfolier de l'argile (figure 4.17).

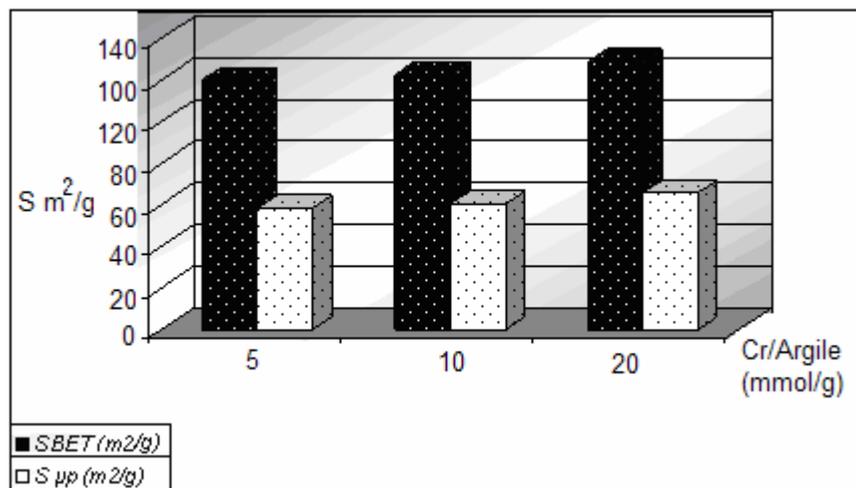


Figure 4.17 : Contribution de la surface microporeuse dans les échantillons pontée par le chrome simple.

La surface spécifique de l'argile est de l'ordre de $120 \text{ m}^2/\text{g}$, avec une surface microporeuse constituée environ de 50% de cette surface.

Le volume poreux total (V_t), est de $0.125 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ, avec un taux de microporosité de 27% (figure 4.18).

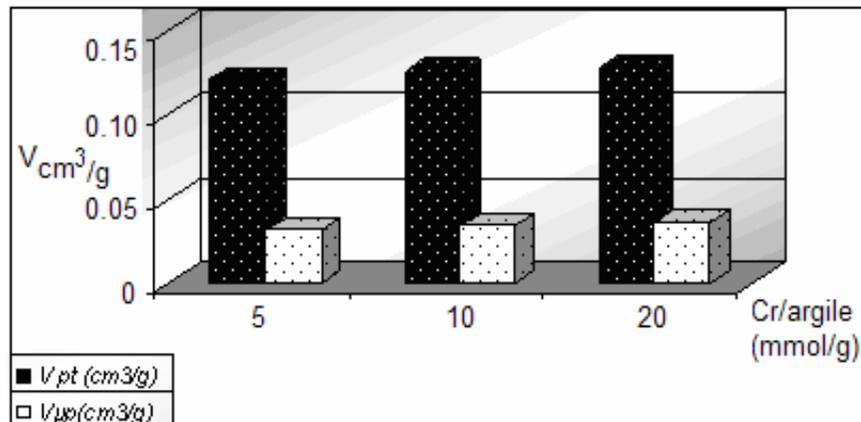


Figure 4.18 : Le taux de microporosité dans les échantillons ponté simple

Le reste de volume généralement est une fraction mésoporeuse constituée de plus de 70%.

4.5.1.2. Effet du rapport Cr/ Al

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'argile pontée au chrome-aluminium avec les rapports Cr/Al de 0,5 et 2,5 mmole/m mole sont présentées à la figure 4.19 a et b.

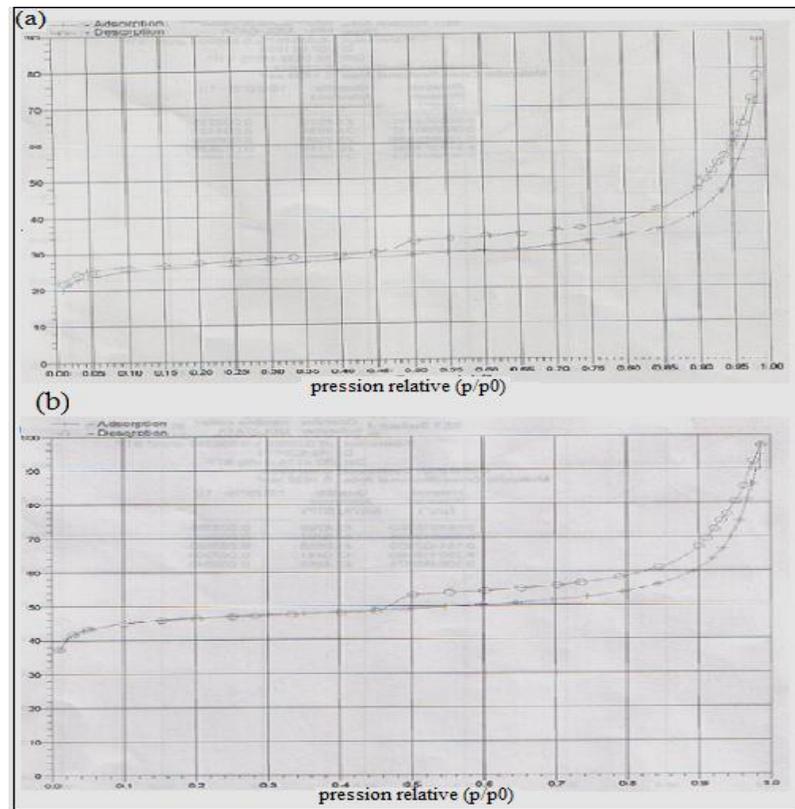


Figure 4.19 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons pontés au Chrome-aluminium. a) Cr/Al = 0.5 mmol/mmol
b) Cr/Al = 2.5 mmol/mmol

Comme précédemment l'allure des isothermes montre les mêmes phénomènes que ceux observés dans les échantillons pontés au chrome seul, ou la forme de la boucle montre que les pores sont comparables à des enciers.

Dans le tableau 4.9 on résume les différentes valeurs caractéristiques.

Tableau 4.9 : Les valeurs de S_{BET} , S_{Langmuir} et les volumes poreux des différents rapports Cr/ Al mmol/mmol.

Rapport Cr/ Al	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\mu\text{-p}}$ (m^2/g)	S_{Langmuir} (m^2/g)	V_{pt} (cm^3/g)	$V_{\mu\text{-p}}$ (cm^3/g)	Taux de la μ -porosité (%)
0.0	121.00	-	-	-	-	-
0.2	124.02	67.62	169.68	0.136	0.038	27.85
0.5	84.78	36.16	109.00	0.108	0.021	19.10
0.8	117.34	66.38	153.24	0.112	0.036	31.66
1.0	150.04	89.28	203.63	0.145	0.057	39.52
1.2	129.32	81.07	185.01	0.110	0.046	42.25
2.5	144.63	75.50	197.29	0.139	0.043	41.25
5.0	151.92	92.42	205.03	0.147	0.059	40.13

Les résultats du tableau 4.9 montrent que la présence d'aluminium conduit à une augmentation importante de l'aire spécifique, où la surface microporeuse constitue entre 50 et 60% de la surface totale.

Contrairement aux résultats DRX, la première série montre des surfaces spécifiques moins importantes que la deuxième. La surface de l'argile dans la première série est dans l'ordre de $120 \text{ m}^2/\text{g}$, avec une surface microporeuse d'environ 55% (figure 4.20).

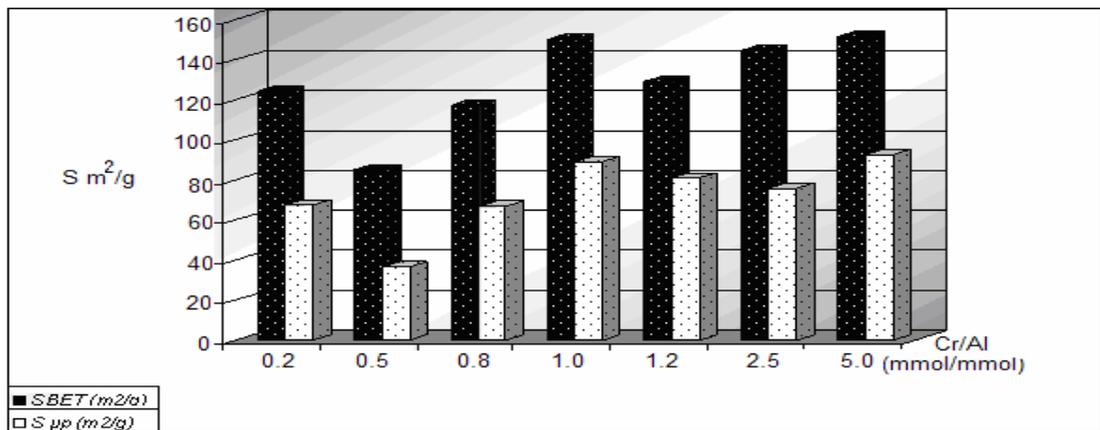


Figure 4.20 : Graphe montrant la contribution de la surface microporeuse par rapport la surface totale pour les échantillons mixtes.

Les volume poreux totaux sont de l'ordre de $0.036 \text{ cm}^3/\text{g}$, et un taux de microporeux égale à 30% environ (figure 4.21).

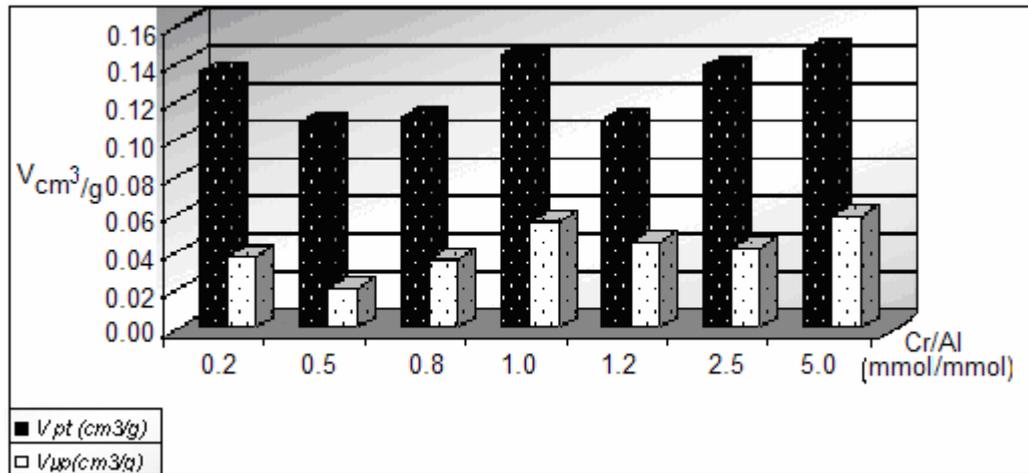


Figure 4.21 : Le taux microporeuse pour les échantillons mixtes.

L'échantillon MMP-Cr-Al = 0.5 mmol/mmol, marque le plus faible résultat $84 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible surface obtenue est due aux faibles taux de microporosité (19%). Cette baisse du taux de microporosité peut probablement, d'une part, s'expliquer par un réarrangement ne menant pas à la structure Keggin ($d_{001} = 17.39 \text{ \AA}$), et d'autre part, être due à une distribution de piliers assez large conduisent à la formation d'une fraction mésoporeuse plus importante que celle des autres échantillons.

Pour la deuxième série, la surface spécifique oscille entre 130 et $150 \text{ m}^2/\text{g}$, et les surfaces microporeuses constituée plus de 60% de la surface totale. L'augmentation du rapport Cr/ Al améliore la surface spécifique, et passe de 129 à $152 \text{ m}^2/\text{g}$ lorsque le rapport passe de 1 à 5 mmol/mmol.

L'échantillon MMP-Cr-Al = 5 donne la meilleure surface spécifique $152 \text{ m}^2/\text{g}$. L'importante surface obtenue dans cette série, est due à l'insertion d'un nombre de piliers important, avec une distance "interpiliers" diminuée et une distribution de plus en plus homogène. Ce qui conduit à un nombre de pores plus grands, d'où une plus grande surface spécifique.

A la fin lorsqu'on fait une comparaison entre l'échantillon MMP-Cr-Al = 0.5 et celui du rapport 1.2 (tableau 4.10) on peut bien voir l'influence de la microporosité sur la surface spécifique, et même la faible surface créée dans le cas du premier échantillon.

Tableau 4.10 : Effet de porosité sur l'évolution de la surface spécifique.

Rapport Cr/ Al	V _{pt} (cm ³ /g)	V _{μ-p} (cm ³ /g)	μ-porosité (%)	S _{μ-p} (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)
0.5	0.108	0.021	19.10	36.16	84.78
1.2	0.110	0.047	42.25	81.07	129.32

Ces deux échantillons ont un volume poreux total presque identique. Avec un taux de porosité deux fois plus grand pour le deuxième. Ce qui conduit une surface spécifique deux fois plus grande pour l'échantillon Cr/Al =1.2.

4.6 : Spectroscopie infrarouge

Cette technique va nous permettre d'obtenir et comprendre les différentes transformations s'effectuant dans la structure de l'argile durant le processus de pontage.

Le spectre IR de l'argile brute (bentonite) est représenté dans la figure ci-dessous :

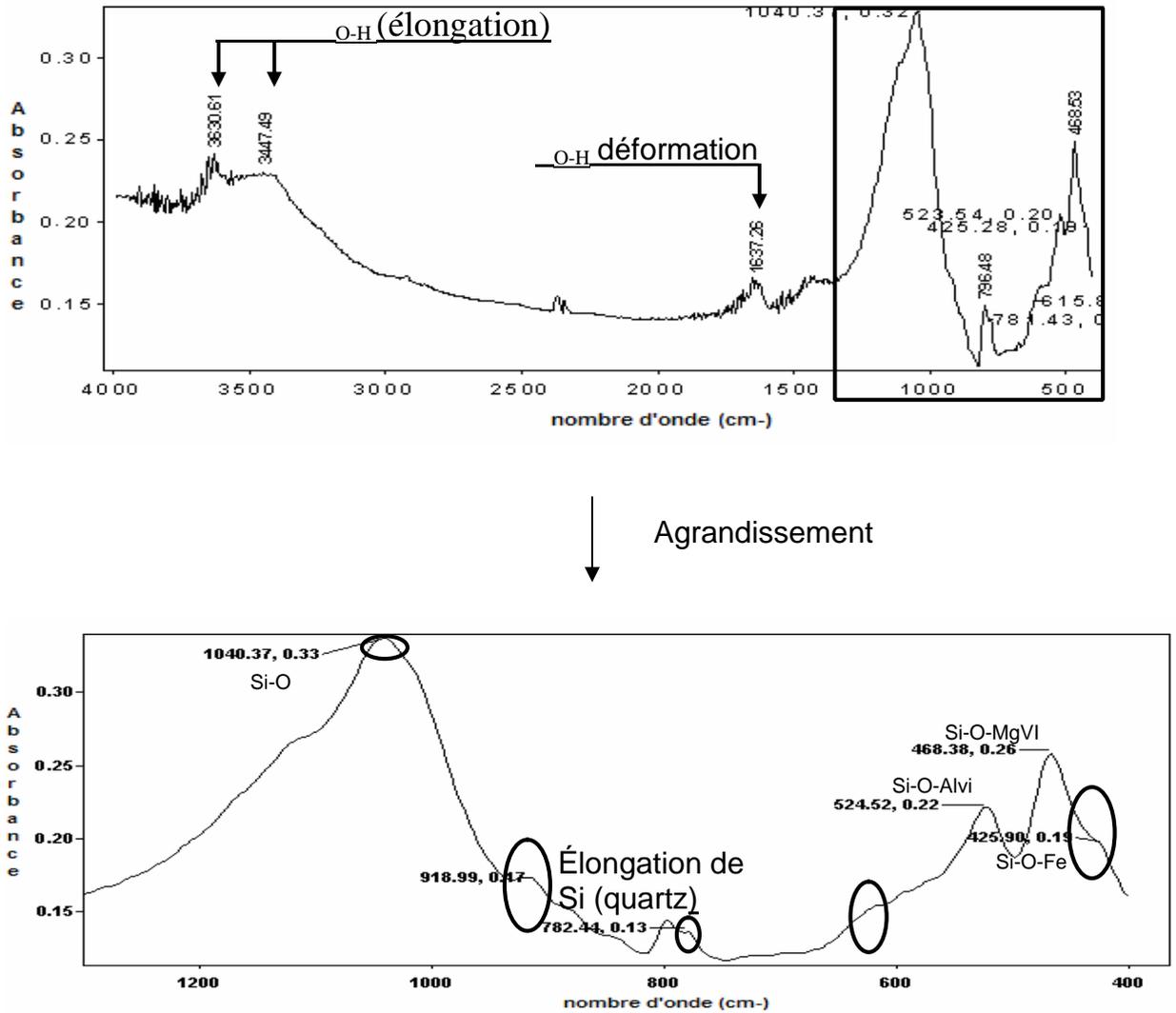


Figure 4.22 : Spectre IR-IRTF de l'argile brute

A) taille normale

B) taille agrandi

L'analyse de ce spectre montre la présence d'une bande d'absorption faible à 615 et une deuxième à 783 cm^{-1} due à l'allongement au silicium présent dans le quartz [122]. Elle disparaît après la purification.

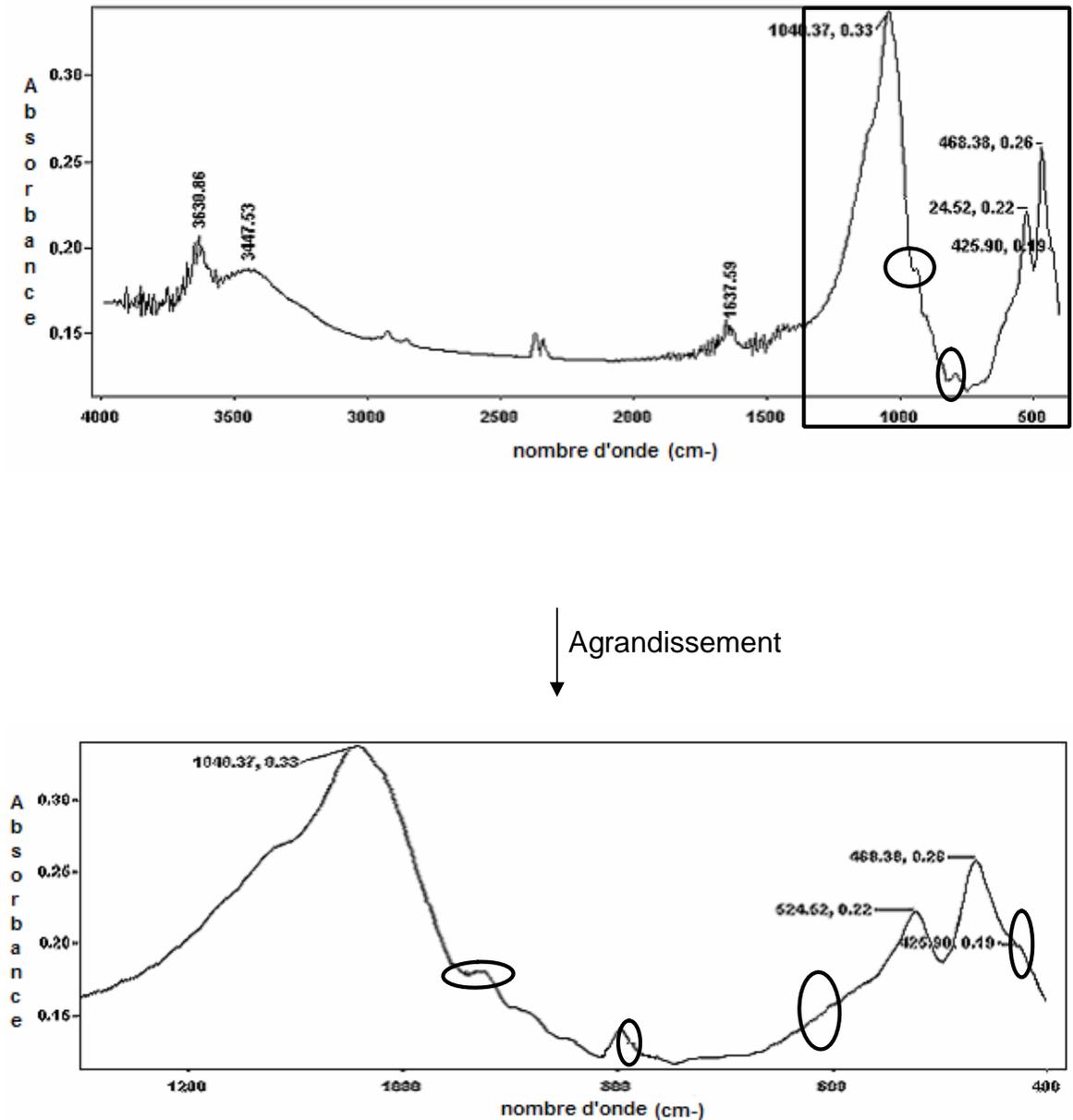


Figure 4.23 : Spectre IR-IRTF agrandi de l'argile purifiée

- a) taille normale
- b) taille agrandi

Une bande intense située entre 900 et 1200 cm^{-1} est centrée à 1040 cm^{-1} , attribuée au Si-O correspondant de la structure de la montmorillonite.

Les bandes attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al^{VI}, Si-O-Mg^{VI} et Si-O-Fe sont situées à 525 , 468 et 425 cm^{-1} respectivement [123].

Deux bandes d'absorption caractérisent le groupement (OH), la première située entre 1600 et 1700 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbée entre les feuillets d'argile [124], la deuxième située entre 3200 et 3800 cm^{-1} , l'allure de cette bande fait apparaître un pic massif avec deux épaulements à 3447 et 3630 cm^{-1} caractérisants la montmorillonite et correspond aux vibrations d'élongation du groupement OH de la couche octaédrique [124].

Une bande présente à 915 cm^{-1} correspond aux vibrations du groupement OH de l'unité octaédrique. (Al-OH-Al) qui caractérise les sméctites dioctaédrique. Cette bande est disparue après la calcination [123].

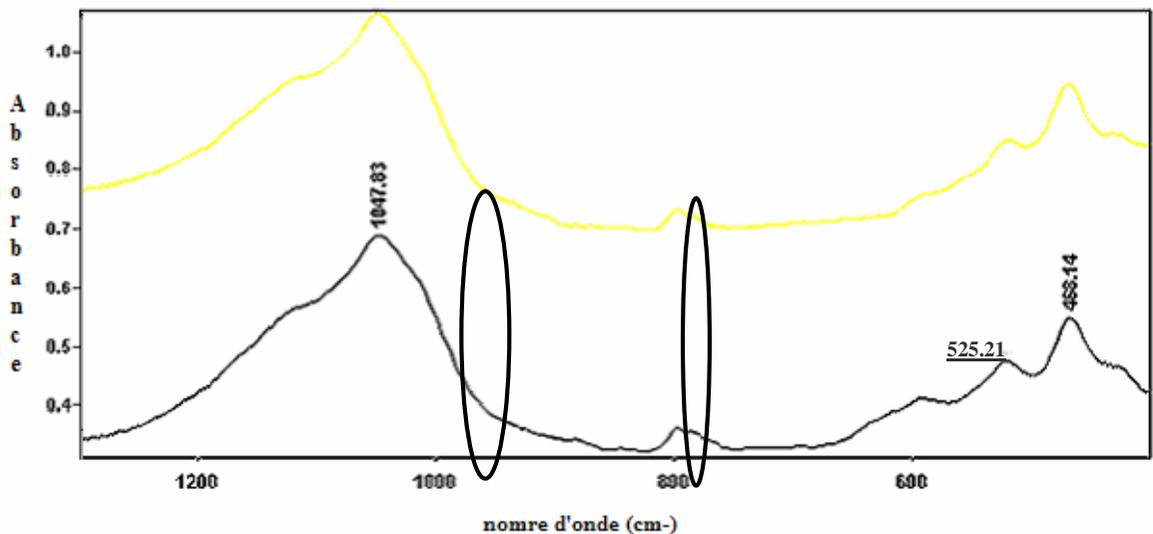


Figure 4.24 : Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome échantillon agrandi

La bande Si-O de 1040 cm^{-1} est déplacée après le pontage par l'aluminium ou mixte avec un autre métal [125] vers 1060 cm^{-1} ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétra.

Dans les spectres des argiles pontées au chrome-aluminium, et comme représenté dans la figure 4.25, on observe un développement de deux nouvelles bandes, l'une située à 764 cm^{-1} et l'autre à l'environ 525 cm^{-1} [126] La première de faible intensité et la deuxième est très intense. Qui sont essentiellement due à la présence de chrome remplace l'aluminium dans la structure Keggin.

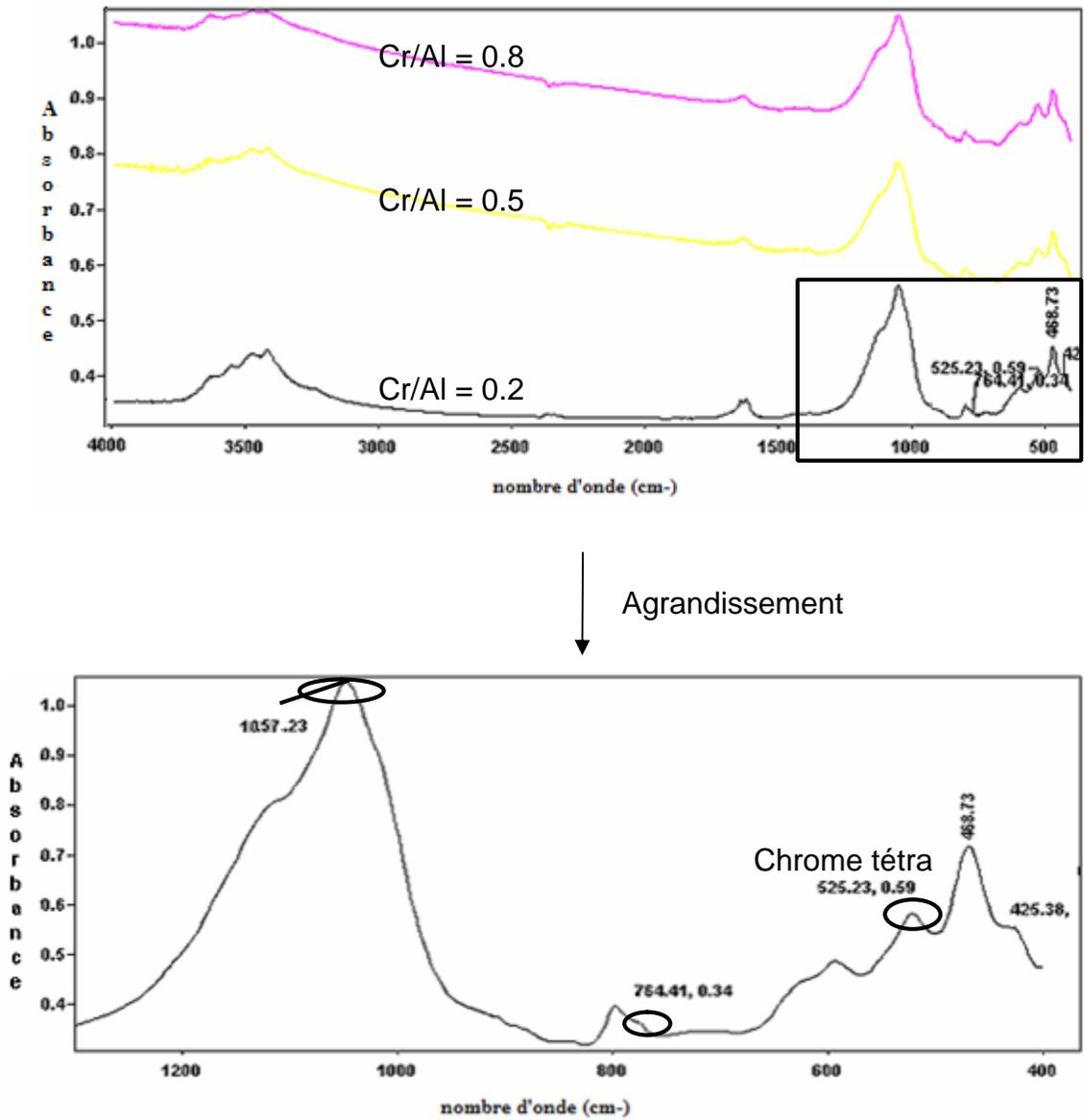


Figure 4.25 : Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome-Aluminium

- a) taille normale
- b) taille agrandi

4.7. Spectroscopie de réflexion diffuse : UV-DRS

Comme montre dans la figure 4.26 l'étude de l'échantillon avec un rapport Cr/Al = 0,2 par cette technique révèle l'existence de trois bandes :

1. la première centrée entre 250 et 280 nm, correspondant à la coordination tétraédrique de la structure du silicium [127].
2. La deuxième bande est centrée à 420 nm. Elle est attribuée à la formation du chrome (VI) à partir de la coordination tétraédrique [28].
3. La dernière apparaît à 600 nm, et correspond à la transition du chrome (III) de coordination sphérique $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [12].

Ces bandes peuvent être expliquées par le fait qu'un ou plusieurs atomes d'aluminium de coordination IV ou VI dans la structure de Keggin, peuvent être substitués au chrome sous la forme $[\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Al}_{12-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4(\text{OH})_{24}]$ avec $x = 1, 2, 3$ [117]. Ce résultat est étayé par l'observation en IR de deux nouvelles bandes (764 et 525 cm^{-1}) due à la présence de chrome remplaçant l'aluminium.

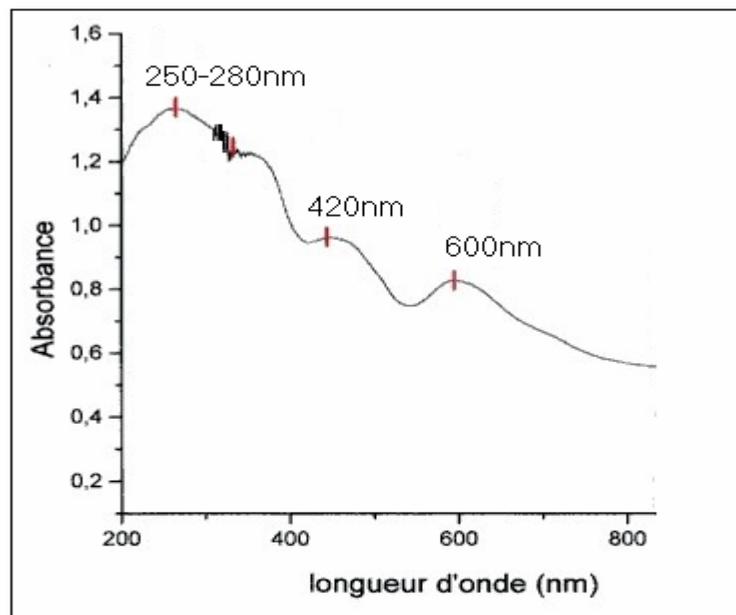


Figure 4.26 : Spectre de réflexion diffuse de l'échantillon Cr-Al = 0.2.

4.8. Tests catalytiques

Nous avons soumis à des tests catalytiques, les différents précurseurs obtenus dans une réaction d'oxydation d'un alcool primaire.

L'hexanol-1 a été choisi comme un substrat modèle.

4.8.1. Conduite de la réaction

Une quantité de catalyseur 10.1mg (1/20 de l'alcool) est mis dans le réacteur, à un volume d'hexanol-1 équivalent de 0.46 mmol. Ce mélange est mis à une température de 50°C fixé au moyen d'un bain d'huile, sous agitation magnétique continue et subit un barbotage pendant une demi-heure (période d'homogénéisation), sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique.

Après cette période, le TBHP est ajouté au mélange précédent en excès (quatre équivalents) [39]. Un volume de 5ml de solvant CH_2Cl_2 est ajouté au mélange. Puis, le mélange réactionnel est gardé à température ambiante sous une atmosphère inerte pendant le temps de la réaction [86].

A la fin de la réaction, on ajoute 0.46mmole d'octane (standard interne) suivi d'une agitation de 2 minutes, puis une filtration réalisée pour récupérer le filtrat. Les produits compris dans ce filtrat sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse (type GC/FID).

Les résultats obtenus des analyses chromatographiques des différents tests, sont exposés ci-après.

4.8.2. Effet du pontage

La MMT-Na utilisée comme précurseur dans le test catalytique retenu, est très faiblement active (5%) pour la réaction d'oxydation.

Le fer structural (présent dans quelques sites octaédriques) peut être à l'origine de cette activité, mais son inaccessibles (absence de porosité) donne que faible conversion.

En présence de la montmorillonite pontée à l'aluminium, on obtient une conversion de 19% (quatre fois plus grande, bien que son nombre reste inchangé dans les deux cas).

Les résultats DRX montrent que l'intercalation de la montmorillonite par l'aluminium, permet l'élargissement de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cet effet, conduit à une importante augmentation dans la distance basale d_{001} par rapport la montmorillonite sodique. Par conséquent la création d'un système poreux, implique une importante surface spécifique (trois fois plus grande). Le matériau obtenu, permet de rendre les sites de ferriques octaèdre plus accessibles aux différentes molécules du mélange réactionnel à l'intérieur de l'argile, et assure le maximum de contact avec les différents espèces (alcool et TBHP).

L'introduction du chrome dans la charpente d'argile conduit à une meilleure conversion (63%) de l'alcool.

Tableau 4.11 : effet du pontage sur l'activité de la montmorillonite.

Echantillons	Conversion (%)
Mont-Na	05
MMP-Al	19
MMP-Cr	63

Conditions opératoires : temps de réaction : 8 heures ; solvant CH_2Cl_2 : (5ml)

TBHP/Alcool= 4, Cata/Alcool =1/20 [10.1mg (0.023mmol)/0.46mmol].

4.8.3. Effet du support

Le chrome est un catalyseur très efficace, soit dans la catalyse homogène (sels ou complexes), ou hétérogène (oxydes). Cette efficacité est liée généralement à une sélectivité moins importante. En effet, le mouvement aléatoire de ces espèces est l'une des conséquences de la diminution de la sélectivité.

La fixation de ces espèces actives, sur des supports conduits à de meilleurs résultats, cas de l'argile pontée. Dans ce cas, et comme nous avons vu dans le paragraphe précédent, le chrome introduit dans une montmorillonite, donne une activité catalytique importante. Et pour voir l'influence de la montmorillonite sur la sélectivité, nous avons réalisé la réaction, en présence du chrome à l'état libre (Cr_2O_3) et fixé sur l'argile (MMP-Cr).

Tableau 4.12 : Effet du support sur l'activité du chrome.

Echantillons	Conversion (%)	Sélectivité en aldéhyde
MMP-Cr-10	63	73
Cr ₂ O ₃	69	60

Conditions opératoires : temps de réaction : 8 heures ; solvant CH₂Cl₂: (5ml)
 TBHP/Alcool= 4, Cata/Alcool =1/20 [10.1mg (0.023mmol)/0.46mmol].

D'après les résultats obtenus (tableau 4.12), on observe une faible différence de conversion entre le Cr₂O₃ et MMP-Cr, et une augmentation relative (~ 20%) de la sélectivité. Cela indique que L'argile affecte à un certain point la sélectivité. L'argile pontée est considérée comme un solide bidimensionnel. Le chrome introduit dans l'argile, provoque une importante augmentation de la surface de contact. En effet, l'accessibilité du catalyseur conduit à une conversion équivalente à celle du chrome libre dans le mélange qui s'accompagne en plus d'une baisse relative des réactions secondaires.

4.8.4 Effet du rapport

Nous abordons maintenant l'étude de l'influence du rapport Cr/Argile et Cr/Al, sur la réaction d'oxydation.

4.8.4.1 Effet du rapport Cr/Argile

La quantité de la phase active (chrome) présente, fixée sur le catalyseur est étudiée pour voir son influence sur la conversion et la sélectivité de l'alcool. Pour cela, les échantillons préparés à différents rapports Cr/Argile (5,10 et 20 mmol/g) sont testés.

À la fin des réactions, la conversion et la sélectivité de différents échantillons sont regroupés dans le tableau 4.13.

Tableau 4.13 : Effet du rapport Cr/argile sur la conversion et la sélectivité de l'hexanol-1.

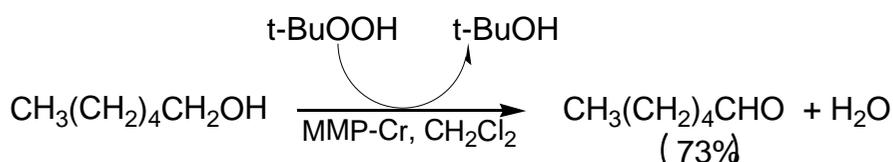
Echantillons	Conversion%	Sélectivité en Aldéhyde%	Sélectivité en acide %	Sélectivité en autres prods%
MMP-Cr-5	61	59	6	35
MMP-Cr-10	63	73	2	25
MMP-Cr-20	66	55	2	43

Conditions opératoires : temps de réaction : 8 heures ; solvant CH₂Cl₂: (5ml)

TBHP/Alcool= 4, Cata/Alcool = 1/20 [10.1mg (0.023mmol)/0.46mmol].

D'après les résultats de tableau 4.13, on constate que la conversion dans cette gamme de rapports est presque constante et est de l'ordre de 60%.

Ainsi, la quantité de chrome (5,10 et 20 mmol/g) n'a pas d'influence significative sur la conversion. Contrairement à la conversion, le rapport Cr/Argile est d'une influence notable sur la sélectivité. En effet une meilleur sélectivité (73%) est obtenue en présence du précurseur de rapport Cr/Argile = 10mmol/g. De plus, il faut rappeler que nos catalyseurs présentent des surfaces, des microporosités et même des surfaces microporeuses très proches (une distribution des piliers presque identique). Les conversions comparables obtenues, suggèrent que la sélectivité en aldéhyde nécessite une quantité bien définie de chrome (10 mmol) dans les catalyseurs. L'alcool en présence de MMP-Cr est transformé en aldéhyde (73%) selon la réaction suivante.



Le chrome présent dans les piliers, d'un état d'oxydation trivalent Cr (III), dans cet état le chrome est une espèce inactive vis-à-vis la réaction [30].

La présence de TBHP peut oxyder le chrome dans un état plus actif (Cr (VI)) [128.20], qui par la suite oxyde l'alcool et reprend à son état tri valent.

Ce mécanisme qui passe par deux étapes principales est envisagé par M. Gruttadauria et coll [73].

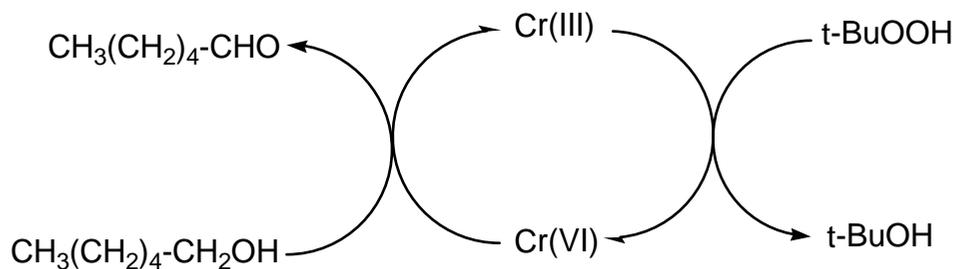
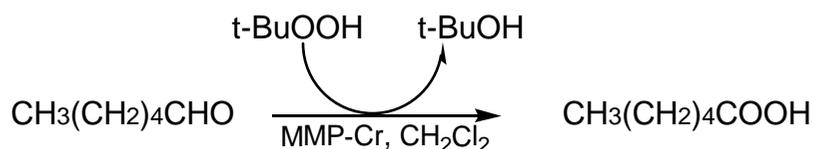


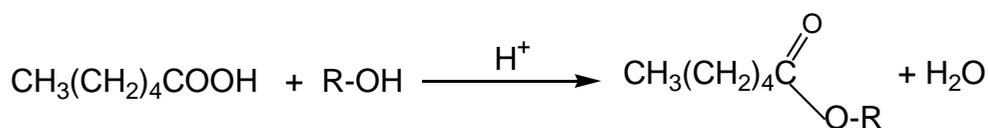
Figure 4.27 : Schéma représente le cercle de l'oxydation d'alcool par le chrome de l'argile.

Donc la réaction précédente peut être expliquée par un mécanisme redox (voir annexe).

Retenons toutefois que c'est en plus, un système qui manifeste une grande aptitude à l'attaque de l'aldéhyde formé en acide.

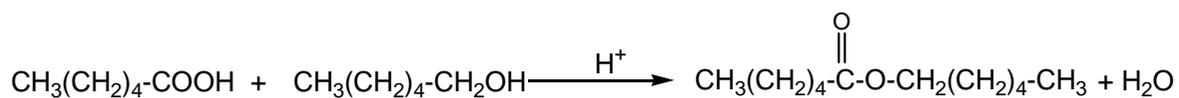


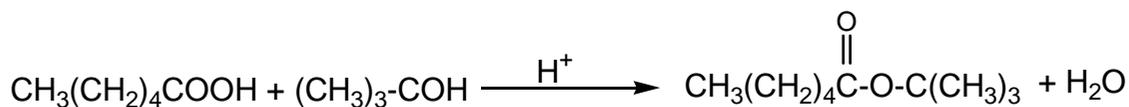
Noter que l'acide formé est instable dans ce milieu et se transformerait en présence de l'alcool restant et/ ou de tertiobutanol en ester correspond.



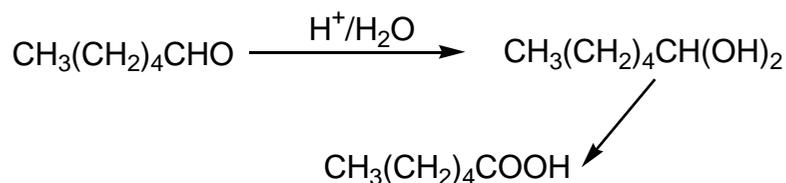
R = n-Hexyl, t-Bu

Ces deux alcools donnent les esters suivants :

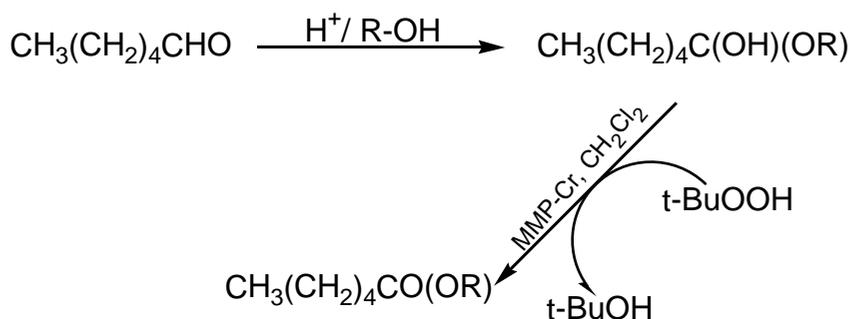




D'autre part, l'aldéhyde peut aussi réagir avec l'eau formée, pour donner un acide [129].



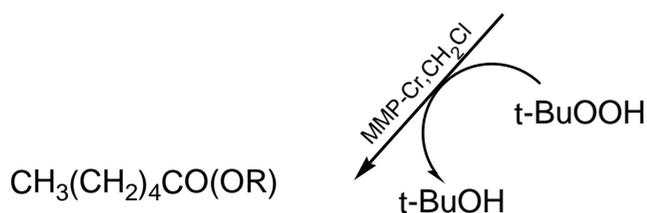
Ou avec les alcools (Hexanol-1 non converti et tertio-Butanol résultant de la décomposition de TBHP) présents dans le milieu réactionnel pour donner un hémiacétal qui peut s'oxyder en ester correspond [130.131]



R= n-Hexyl, t-Bu

Pour les deux réactions de l'aldéhyde (avec l'eau et/ ou l'alcool), la catalyse acide implique, soit une Protonation, soit une liaison d'hydrogène sur l'oxygène du carbonyle [132].

De plus, cet hémiacétal peut aussi être transformé en acétal qui à son tour s'oxyde en ester correspond cette oxydation passe, d'abord, par l'insertion de l'oxygène selon la réaction suivante :



R= n-Hexyl, t-Bu

4.8.4.2. Effet du rapport Cr/Al

Sur le tableau 4.14 nous avons rassemblé les résultats obtenus en présence d'aluminium.

Tableau 4.14 : Effet du rapport Cr/Al sur la conversion et la sélectivité de l'hexanol-1.

MMP-Cr-Al (Cr/Al mmol/mmol)	Conversion (%)	Sélectivité en aldéhyde (%)	Sélectivité en acide (%)	Produits secondaires (%)
0	19	29	16	58
0.2	68	36	00	64
0.5	39	37	19	44
0.8	75	46	12	42
1.0	78	53	04	41
1.2	90	68	06	26
2.5	95	77	03	20
5.0	62	21	14	65

Conditions opératoires : temps de réaction : 8 heures ; solvant CH_2Cl_2 : (5ml)

TBHP/Alcool= 4, Cata/Alcool = 1/20 [10.1mg (0.023mmol)/0.46mmol].

À travers les résultats obtenus (tableau 4.14) nous constatons que :

Les catalyseurs pontés mixtes (Cr+Al) sont plus performants. En effet, Kricsi et al [30] dans une étude concernant l'oxydation d'un alcool secondaire (phenyl-1-propanol-1), ont remarqué que l'argile pontée au chrome conduit à une conversion de 40% qui est augmenté jusqu'à environ 60% lors d'un pontage mixte au chrome+aluminium. Dans le même sens, beaucoup d'études déjà effectuées [23.28], ont montré que la présence d'aluminium avec un autre métal (pontage mixte), augmente sensiblement les rendements, comparés à ceux obtenus avec le métal seul.

Dans notre travail, l'activité augmente avec le rapport Cr/Al, ceci est indiqué par le taux de conversion qui atteint 95% (figure 4.28).

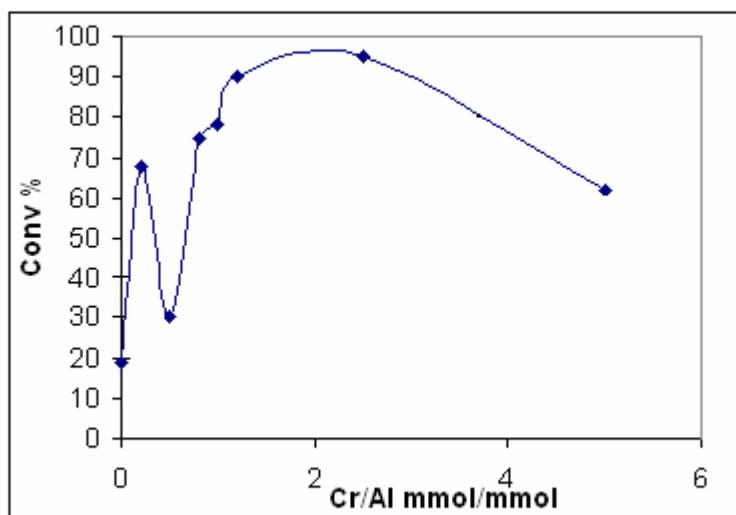


Figure 4.28 : conversion de l'alcool pour les échantillons mixtes.

La conversion de l'alcool en présence de MMP-Al (en l'absence de chrome) est seulement de 19%. Cette valeur augmente jusqu'à 68% lorsque le rapport Cr/Al passe à 0,2 mmol/mmol. Ceci confirme d'une part, que le chrome oxyde efficacement l'alcool même à faible teneur [30]. D'autre part, l'aluminium n'est pas le responsable de l'activité élevée des catalyseurs mixtes.

Sa présence donne, probablement, au chrome un certain emplacement, qui le rend plus accessible et une synergie qui permet d'augmenter efficacement son activité.

De plus, et comme nous l'avons vu précédemment, l'acidité de l'argile peut orienter à certain point la sélectivité. En effet, J.Krajocovic et al [133] ont montré dans une étude concernant la mesure de l'acidité de surface de la montmorillonite pontée par Al, Cr et Zr que l'acidité de l'aluminium est plus élevée que celle du chrome. Cette observation implique que la diminution de rapport Cr/Al augmente l'acidité et par conséquent conduit à une diminution importante de la sélectivité en aldéhyde et donc l'augmentation des réactions secondaires (figure 4.29).

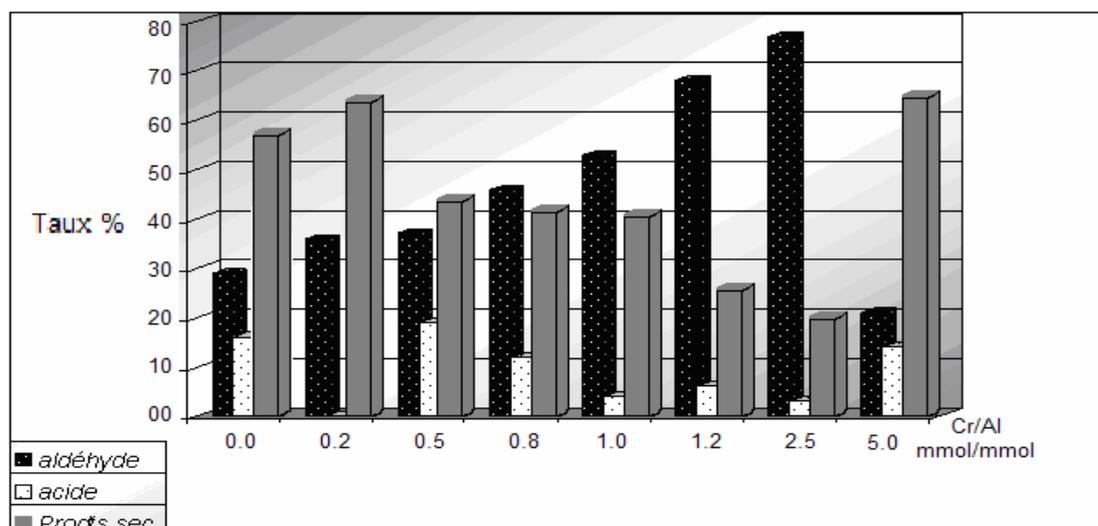


Figure 4.29 : La sélectivité en aldéhyde, acide et produits secondaires pour les échantillons mixtes.

Concernant le rapport Cr/Al = 0.5, cet échantillon montre la plus faible conversion. Ce résultat est du probablement à un blocage au bord des feuillets gênant ainsi le contact de l'alcool avec le chrome et/ou à la faible taille des pores rendant l'accès des molécules d'alcools difficile. Ce résultat est étayé par la faible valeur de surface spécifique ($84.78 \text{ m}^2/\text{g}$, paragraphe 4.4.1.2).

Quand le rapport Cr/Al atteint la valeur 5, la conversion diminue jusqu'à 60%. Cette baisse de rendement est due probablement, d'une part à l'encombrement stérique des molécules de l'aldéhyde formé autour des piliers diminuant ainsi la surface de contact, et d'autre part à la baisse du taux d'aluminium qui une synergie au chrome.

4.8.5. Effet du traitement thermique

Pour mettre en évidence l'influence du traitement thermique, les échantillons non calcinés sont testés dans la réaction d'oxydation de l'héxanol-1. Les différents résultats obtenus à la fin de la réaction sont rassemblés dans le tableau suivant

Tableau.4.15 : Effet du traitement thermique sur la conversion et la sélectivité.

Précurseurs	Conversion	Sélectivité en aldéhyde	Sélectivité en acide	Sélectivité en autres prodts
MMT-Cr-10	83	38	00	66
MMT-Cr-20	68	34	02	60
MMT-Cr-Al-0.5	82	38	00	71
MMT-Cr-Al-0.8	54	29	02	55
MMT-Cr-Al-1.0	85	43	01	67
MMT-Cr-Al-2.5	78	32	01	65
MMT-Cr-Al-5.0	82	34	02	60

Conditions opératoires : temps de réaction : 8 heures ; solvant CH₂Cl₂: (5ml)

TBHP/Alcool= 4, Cata/Alcool = 1/20 [10.1mg (0.023mmol)/0.46mmol].

On peut remarquer, d'après les résultats du tableau, que les activités des différentes argiles pontées non calcinées restent appréciables, par rapport à celles des catalyseurs calcinés.

La remarque la plus importante, concerne la sélectivité en aldéhyde, qui ne dépasse pas 40% pour l'ensemble des catalyseurs.

Les hydroxyles autour du chrome créent un milieu acide de type Bronsted plus importante que celle dans les échantillons calcinés. Cette acidité favorise l'oxydation de l'aldéhyde formé en acide qui se transforme lui-même en ester correspond.

Le chrome intercalé dans l'argile, n'étant pas fixé, une partie peut alors se détacher du support argileux et passer en solution dans le mélange réactionnel. Dans ces conditions le chrome lixivié pourrait s'oxyder en une espèce Cr (VI) qui peut catalyser efficacement la réaction même à faible quantité en présence du TBHP [134.135].

4.8.6. Stabilité du catalyseur

Pour évaluer la stabilité du catalyseur, nous avons tenté de l'utiliser autant de fois que possible. Il faut signaler ici, qu'en fin de réaction le catalyseur est filtré et lavé par le dichlorométhane, puis séché à 40°C avant chaque réutilisation

Tableau 4.16 : Etude de la stabilité du catalyseur.

Cycle	Conversion	sélectivité
Premier	63	73
Deuxième	61	76
troisième	57	88

Conditions opératoires : temps de réaction : 8 heures ; solvant CH₂Cl₂: (5ml)

TBHP/Alcool= 4, Cata/Alcool = 1/20 ce rapport est dépend de la quantité de catalyseur récupéré.

Grâce à ces résultats, on peut voir que notre catalyseur reste stable même après trois cycles de réaction. Il n'y a pas une variation marquante de conversion de l'alcool entre le premier cycle (catalyseur neuf) 63% et celui du catalyseur utilisé après trois fois (57%). Cette faible diminution peut être due au blocage de quelques pores par des molécules d'alcools ou un autre produit coincé à l'intérieure au cours de la réaction. L'utilisation du catalyseur autant de fois dans le milieu réactionnel a un effet remarquable sur la sélectivité, elle augmente et atteint une valeur de 88% après le troisième cycle. Ce qui signifie bien la diminution de l'acidité de la charpente d'argile après plusieurs usages.

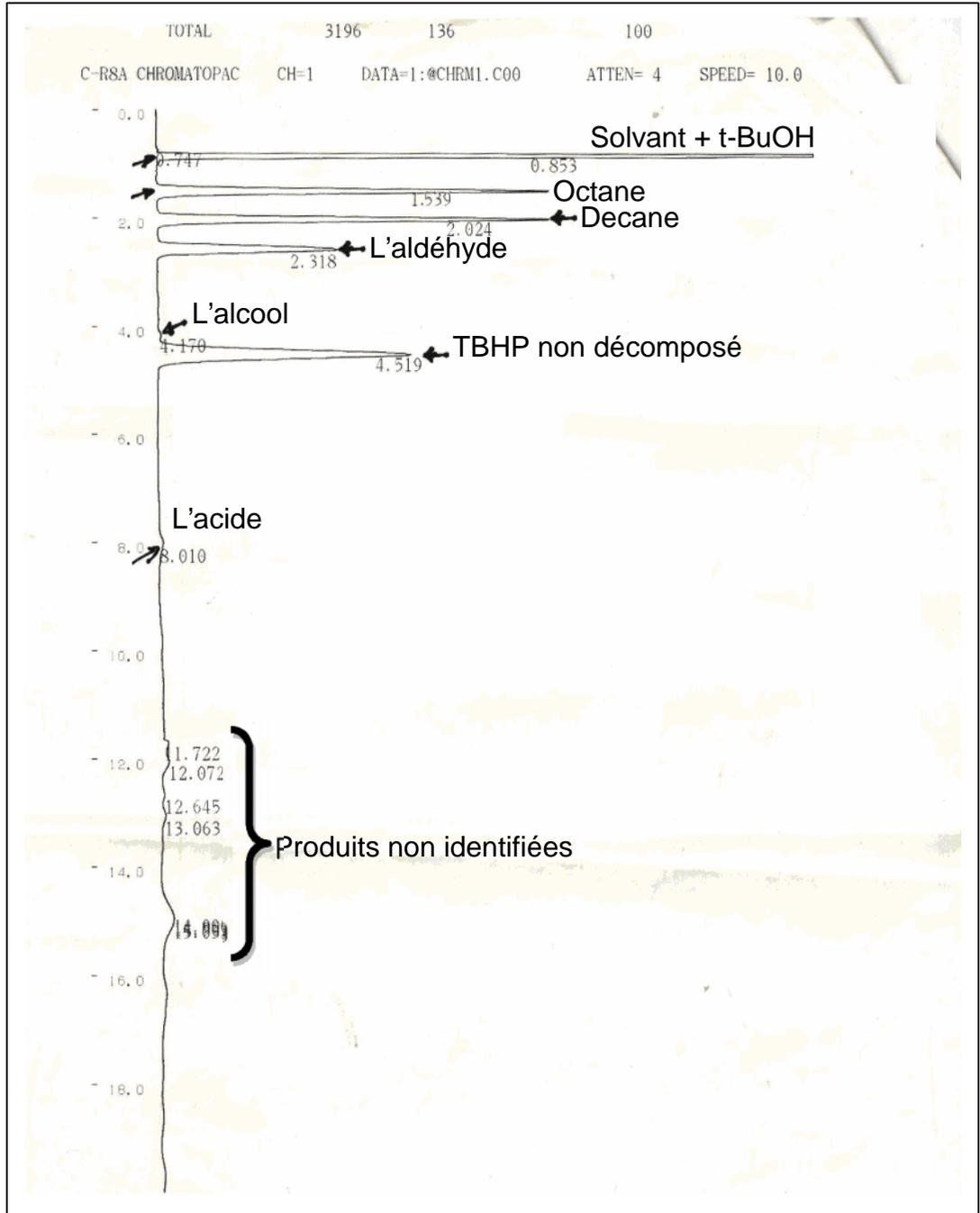


Figure 4.30 : Exemple de chromatogramme obtenu après analyse.

CONCLUSION

L'étude de la réaction d'oxydation d'un alcool primaire, en aldéhyde par le système "Chrome / TBHP" est l'objet de ce mémoire.

Le chrome utilisé à son état d'oxydation trivalent, a été présent dans le milieu réactionnel sous forme solide, ce dernier est constitué d'une argile pontée par des espèces polymériques simple ou mixtes avec l'aluminium. L'argile utilisée pour préparer ces précurseurs, est une bentonite naturelle riche en montmorillonite, originaire de la région de M'zila (wilaya de Mostaganem).

Les deux types de catalyseurs, simples et mixtes sont préparés selon les rapports suivants :

Cr/Argile pour les catalyseurs simples

Cr/Al pour les catalyseurs mixtes, divisé en deux séries :

La première avec rapport Cr/Al <1

La deuxième avec rapport Cr/Al = 1.

De nombreuses méthodes physico-chimiques sont utilisées pour la caractérisation des solides préparés, il est fait appel à l'analyse chimique par la fluorescence X (FX), la diffraction des rayons X (DRX), la physisorption à 77K, la spectroscopie infra rouge de transformé de fourie (IRTF) et finalement l'ultraviolet du solide (UV-DRS).

L'analyse par FX, montre que la purification de l'argile brute conduit à la diminution du rapport Si/Al. Cela indique, l'élimination de quartz. La teneur en chrome augmente avec les différents rapports.

L'analyse par DRX a montré que la distance basale de l'argile brute a diminué de 15 à 12 Å environ, cela confirme l'élimination de la phase cristalline.

L'introduction du chrome conduit à l'augmentation de la distance basale de 12 à 16 Å. Cette augmentation montre la différence de taille entre le sodium et les polymères de chrome intercalés.

La présence mixte aluminium-chrome joue un rôle positif. La distance basale est augmentée de 16 à 18 Å.

Pour les échantillons $Cr/Al < 1$ la distance basale est de 18 Å. Cette distance basale correspond à structure Keggin. Dans notre cas le chrome se substitué à l'aluminium dans quelques sites de la structure.

Pour la deuxième série ($Cr/Al = 1$) des ponts mixtes formés sont moins volumineux que ceux de Keggin, la distance basale est de 17Å.

Le traitement thermique à un effet non négligeable sur l'évolution de la distance basale, même à 200°C, nous notons l'importance du degré d'hydratation des polymères.

Le pontage par le chrome, permet d'obtenir des matériaux de grande surfaces spécifiques (trois fois plus élevée que pour la MMT- Na^+). Avec une importante surface microporeuse constituée 50% de la surface totale. L'aluminium améliore sensiblement la surface spécifique, et augmente la surface microporeuse jusqu'à 60%.

Dans les spectres IRTF, le déplacement de la bande Si-O de 1040 à 1057 Cm^{-1} , confirme l'insertion des espèces pontants.

Les deux bande située à 764 et à 525 cm^{-1} justifiée la présence du chrome dans quelques sites de la structure Keggin. Cette remarque est confirmée par les bandes d'absorption de l'UV-DRS. Ces bandes peuvent être expliquées par le fait qu'un ou plusieurs atomes d'aluminium de coordination IV dans la structure de Keggin, peuvent être substitués par le chrome sous la forme

$[Al^{IV}(Al_{12-x}Cr_x)O_4(OH)_{24}]$ avec $x = 1, 2, 3$.

L'application de ces catalyseurs a fait l'objet du dernier chapitre. Nous avons testé ces différents échantillons dans une réaction d'oxydation de l'hexanol-1, à température proche à l'ambiante sous une atmosphère inerte, en utilisant le système oxydant « MMP-Cr ou MMP-Cr-Al /TBHP ». Le TBHP est utilisé en excès (4 fois plus que l'alcool).

La MMT-Na ne montre qu'une faible activité, vis-à-vis l'oxydation de l'alcool (5%) cette valeur augmente jusqu'à quatre fois (19%) après pontage par l'aluminium, due probablement aux ions Fe^{3+} présent dans la couche octaédrique de l'argile.

La création d'un système poreux permet l'adsorption de différentes espèces (TBHP, alcool), à l'intérieur de l'argile et rend les sites de fer accessible. L'introduction du chrome dans la charpente d'argile conduit à une meilleure conversion (63%) de l'alcool. L'argile pontée est considérée comme un solide bidimensionnel. Le chrome introduit dans l'argile, provoque une importante augmentation de la surface de contact. En effet, l'accessibilité du catalyseur conduit à une conversion équivalente à celle du chrome libre dans le mélange. A noter que la fixation du chrome minimise relativement les réactions secondaires.

La gamme du rapport Cr/Argile entre 5 et 20 mmol/g, n'affecte pas l'activité du chrome. Cependant, le catalyseur MMP-Cr (10mmole/g) semble être le plus sélectif vis-à-vis de l'hexanal.

La meilleure conversion de 95% est obtenue en présence des catalyseurs pontés mixte aluminium- chrome.

La réaction d'oxydation en présence de précurseurs avant calcination (MMT-Cr et MMT-Cr-Al) mène à des conversions de l'ordre de 80% de l'alcool avec une sélectivité plus faible en aldéhyde (40%). Cette baisse de sélectivité peut s'expliquer par l'acidité plus élevée pour les échantillons non calcinés.

En présence de ces systèmes multiparamètres, il est difficile d'établir le rôle respectif de la porosité et les propriétés acido-basique de la montmorillonite.

La réaction peut se faire via un mécanisme en deux étapes principales :

Le chrome (III) est oxyde par le TBHP en chrome (VI) qui par la suite oxyde l'alcool et reprend son état trivalent.

Enfin, l'étude réalisée a permis de montrer qu'il est possible d'élaborer des catalyseurs à base de montmorillonite Algérienne pontée, pour développer des systèmes avec des activités et des sélectivités moyennement élevées, et une récupération aisée du catalyseur.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

MMT-Na	:	Montmorillonite sodique
MMT-Cr	:	Montmorillonite intercalée au chrome
MMP-Cr	:	Montmorillonite pontée au chrome
MMT-Cr-Al	:	Montmorillonite intercalée au chrome-Aluminium
MMP-Cr-Al	:	Montmorillonite pontée au chrome-Aluminium
MMT-Al	:	Montmorillonite intercalée par l'aluminium
MMP-Al	:	Montmorillonite pontée par l'aluminium
DRX	:	Diffraction des rayons X.
BET	:	Brunauer Emmett et Teller.
IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
TBHP	:	l'hydroperoxyde de tertio-butyl

APPENDICE B
Etalonnage de l'alcool et de l'aldehyde

Tableau A : Etalonnage de l'héxanol-1

Calc/Cs.i	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0
Salc/Ss.i	0.0	0.2491	0.4915	0.7931	1.7495

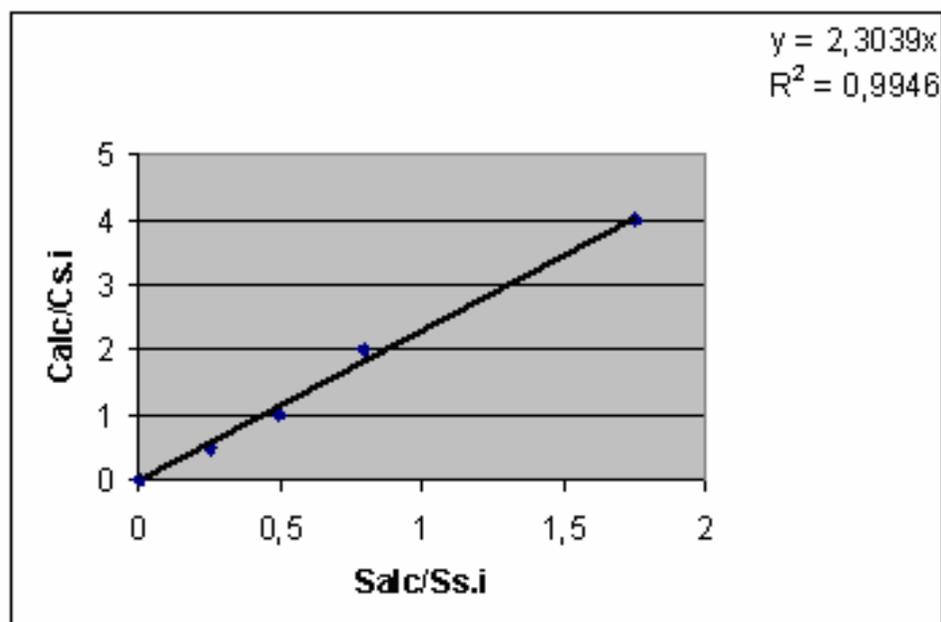


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l' héxanol-1

Tableau B : Etalonnage de l'hexanal

Cald/Cs.i	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0
Sald/Ss.i	0.0	0.3094	0.5042	0.8738	1.8855

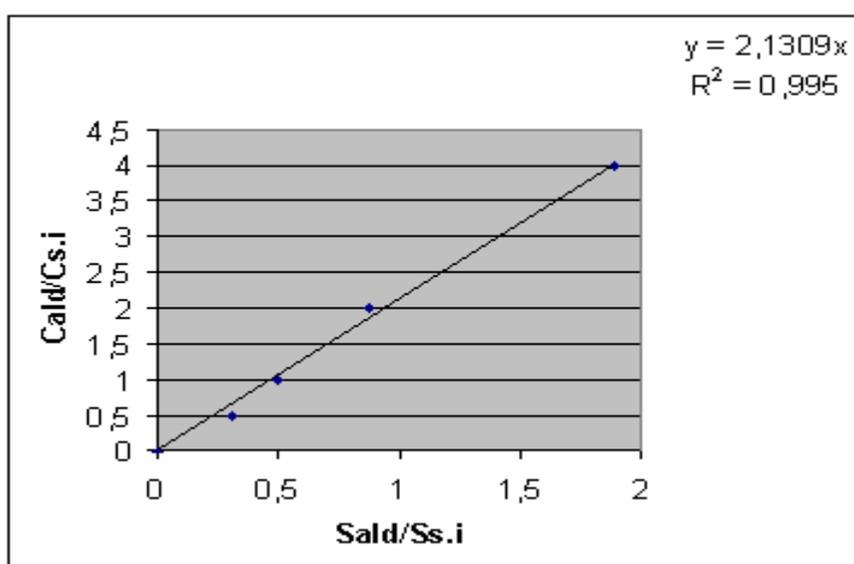
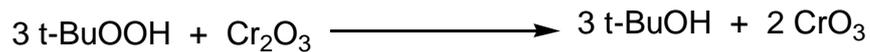


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de l'hexanal

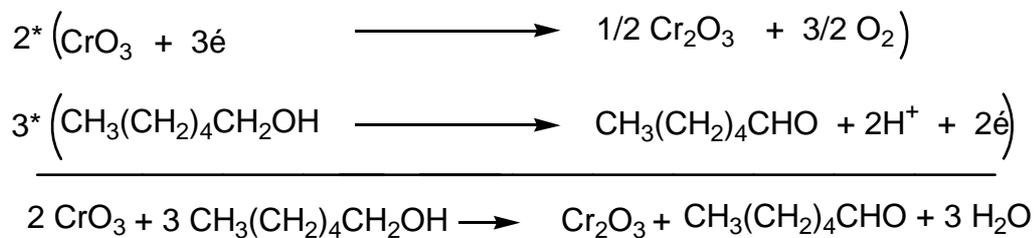
APPENDICE C
Les différents mécanismes réactionnels

Le mécanisme redox de l'oxydation de l'alcool par $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TBHP}$

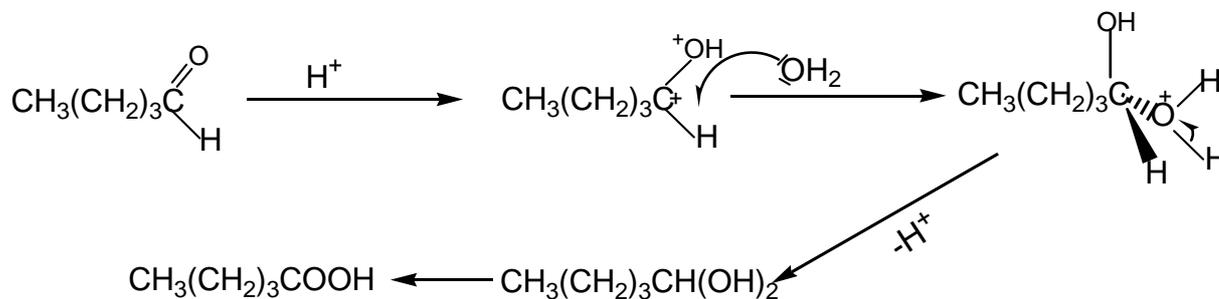
Premier étape : l'oxydation de Cr (III) en Cr (VI)



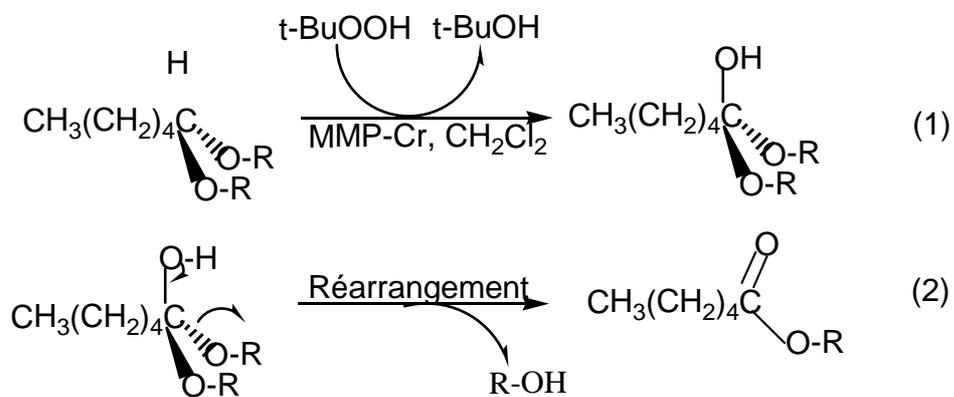
Deuxième étape : l'oxydation de l'alcool en aldéhyde par le Cr (VI)



La transformation de l'aldéhyde en acide en présence de l'eau en milieu acide, voie mécanistique.



La transformation de l'acétal en ester "oxydation et réarrangement"



R= n-Hexyl, t-Bu

RÉFÉRENCES

1. R.A.Sheldon, J.K.Kochi., «Metal-catalysed oxidations of organic compounds», Academic Press, New York. 3, 1984, p.35.
2. Hudlicky .M, «oxidation inorganic chemistry», ACS, Monograph Series, American Chemical Society: Washington, DC, 1990.
3. Hamilton G.A. «Chemical models and mechanisms for oxygenases. In: Molecular mechanisms of oxygen activation». O.Hayashi, ed., Academic Press, NY, London, 1974, p.405-452.
4. Reich.L et Stivala.S.S, Dekker.M, New York, 1969.
5. Abdelouahab.C, Ait Amar. H, Obretenov .T.Z & Gaid. A, «Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria» analisis, 16, (1988), p.292-299.
6. Abdelouahab.C, Ait Amar. H et Gaid. A, «Intraparticle diffusion of Cd(II) and Zn(II) in bentonique clays», Bull .Soc. Chim. Fr, N°5, 1987, p. 803-809.
7. Ioannou.A, Dimirkou. A, Doula. M, « Phosphate sorption by calcium-bentonite as described by commonly used isotherms», Soil. Sci. Plant Anal., vol25, N°13-14, 1994, p.2299-2312.
8. Luckham, P. F. and S. Rossi, «Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions», Adv. Colloid Interface Sci. 82, 1999, p.43-92.
9. Caillere. S, Henin .S, Rautureau. M, «minéralogie des argiles», 1982.
10. Caillere. S, Henin. S, «minéralogie des argiles», 1963.
11. Schoonheydt, R.A., In: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (Eds), Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, NL, 1991, p. 201.
12. Carrado. K. A, Kostapapas. A, Suib. S. L, Coughlin.R.W, «Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ions». Solid State Ionics Vol. 22, 1, 1986, p.117-125.
13. Mitchell, I.V. (Ed.), Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications, Elsevier Applied Science, London, UK. 1990.

14. Volzonc. C, «pillaring of different smectite by chromium species (Cr-PILCs) », *Micro and Mésoporeuse. Mat*, 49, 2001, p.197-202.
15. Ocelli. M. L, Lester. J. E, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 24, 1985, p. 69.
16. Gil. A et Luis. M, *Catal. Rev.Sci. Eng.* 42, 2000, p.145, Spain.
17. Lahav. N, Shani. U et Shabtai. J, « Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium montmorillonite », *Clays Clay Miner*, 26, (1978), p.107-115.
18. Plee. D, Borg. F, Gatineau. L et J. J.Fripiat, «High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays », *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1985, p.2362-2369.
19. Carrado. K. A, Suib. S. L, Skoularikis. N. D, Coughlin. R. W, «Chromium (III)-doped pillared clays (PILC's) », *Inorg. Chem.*; 25(23) ; 1986; p.4217-4221.
20. N.Bouchenafa, «argile intercalée au zirconium, préparation et caractérisation, application dans des réactions d'hydro-isomérisation des n-alcanes liges», Thèse de Magister.1998 université de Blida.
21. S. Yamanaka, and M. Hattori, « Iron oxide pillared clay » *Catal. Today*, Vol. 2(2-3), p.261-270.
22. Brindley.G.W et Yamanaka. S, «A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers », *Amer. Mineral.*, 64, 1979, p.830-835
23. Tzou. M. S et Pinnavaia. T. J, « chromia-pillared clays », *Catal. Tod.*, 2, 1988, p.243-259.
24. Bouchenafa. N, Khouli. K, Mohammedi. O, « preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium », *Desalination*, vol 217 (1-3), p.282-290.
25. T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal pillared clay: Part 3: A para selective catalyst for nitration of chlorobenzene », *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 121(1), 1997, p.91-96.
26. T. Mishra and K. M. Parida, «Transition metal pillared clay. 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite », *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 166, n^o1, 1998, p.123-133.

27. A. Mehmet, «the catalytic acylation of alcohols with acetic acid by using Lewis acid character pillared clays », *applied catalysis A général*, 269, 2004, p.157-160.
28. D. Zhao; Y. Yang and X. Guo, «Synthesis and characterization of hydroxy Cr-Al pillared clays » *Zéolites*, 15, (1995), p.58-66.
29. I. Pálincó, A. Molnár, J. B. Nagy, J.-C. Bertrand, K. Lázár, J. Valyon, and I. Kiricsi, « Mixed-metal pillared layer clays and their pillaring precursors », *J.Chem. Soc Faraday Trans.*, Vol.93, 1997, p.1591-1599.
30. I. Kiricsi, A. Molnár, I. Pálincó, A. Fudala et J. B. Nagy, «Nanoscale redox Catalysts: Cr- and Cr-Al-pillared layer clays: Characterization and catalytic activity» *solid state ionics* 101-103 (1997), p.793-797.
31. Jamis J.; Drljaca .A; Spiccia .L; Smith T. D.; «FTIR spectroscopic study of the adsorption of hydrogen cyanide by metallo-oxide pillared clays», *Chemistry of materials*, vol. 7, n°11, 1995, p. 2078-2085.
32. N. D. Skoularikis, R. W. Coughlin, A. Kostapapas, K. A. Carrado, and S. L. Suib., « Catalytic performance of iron(III) and chromium(III) exchanged pillared clays», *Appl. Catal.*, Vol.39, n°1-2, 1988, p. 61-76.
33. L. Storaro, R. Ganzerla et coll, «Catalytic behaviour of chromia and chromium doped alumina pillared clay materials for the vapour phase deep oxidation of chlorinated hydrocarbons», *J.of.Mol.Cata.A: Chemical*, vol115, 1997, p.329.
34. P. Cañizares, J. L. Valverde, M. R. Sun Kou et C. B. Molina, «Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study», *Microp and Mesop. Mat.*, 29, 1999, p. 267.
35. E. R. Herrero, S. G. Casuscelli, M. C. Piqueras, and J. D. Fernandez, in *Proceedings 16th Ibero-American Symposium on Catalysis* (A. Centeno, S. A. Giraldo, and E. A. Paez Moro, eds.), Centro de Investigaciones en Cataylisis, UIS, Bucaramanga, Colombia, 1998, p. 769.
36. A. Molinard et E. F. Vansant, *Adsorption*, Vol.1, 1995, p. 49.
37. Meta. G, Trujillano. R, Vicente. M. A, Belver. C, Fernández-García. M, Korili. S. A et Gil.A, «Chromium-saponite clay catalysts: Preparation,

- characterization and catalytic performance in propene oxidation», *Appl. Cat. A*, 327, N°1, 2007, p.1-12.
38. M. Chavanne «Chimie organique expérimentale», Edition: Gaston, J. Beaudoin. 1986.
39. Muzart, J. «Chromium-catalyzed oxidations in organic synthesis», *Chem. Rev.* 92, 1992, p.113-140.
40. Senseman, C. E.; Stubbs, J. J. «Catalytic Oxidation of p-Cymene in the Liquid Phase» *Ind. Eng. Chem.* 24, 1932, p.1184- 1186.
41. Binapfl, J.; Krey, W. *U.S.* 1, 789, 924, 1931; *Chem. Abstr.* 25, 1931, p.1259.
42. Mowry, D. T. *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1945, p.1050.
43. Ahmed, A. I. «catalytic decomposition of isopropanol on magnesia-chromia catalysts», *Bull. Soc. Chim. Fr.* 127, 1990, p.179.
44. Burger, J.; Meyer, C.; Clement, G.; Balacaenu, J. C. *C. R. Acad. Sci.* 252, 1961, p.2235.
45. Yakubovich, M. N.; Lazukin, V. L.; Shinotologa, D. B.; Zaeta, O. V.; Kozhevnikova, N. L. *Katal. Katal.* 27, 1990, 25; *Chem. Abstr.* 114, 1991.
46. Lavineta, A. S.; Chervinskii, K. A.; Galabitakii, B. V. *Ukr. Dim. Zh.* 56, 1990, p.75; *Chem. Abstr.* 1990, 112.
47. Sheldon, R. A.; Van Doorn, J. A. «Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides: I. A comparison of various metal catalysts», *J. Catal.* 31 (3), 1973, p.427-437.
48. Lauterbach, G.; Pritzkow, W.; Tien, T. D.; Voerckel, V. *J. Prakt. Chem.* 330, 1988, p.933.
49. Liang Xu and Mark L. Trudell, «A mild and efficient oxidation of alcohols to aldehydes and ketones with periodic acid catalyzed by chromium (III) acetylacetonate», *Tetra. Lett.* 44, 2003, p.2553–2555.
50. Kanemoto, S.; Saimoto, H.; Oshima, K.; Nozaki, H. «Cr (III) or Ce (IV) impregnated perfluorinated resin-sulfonic acid catalyst for the oxidation of alcohols», *Tetra. Lett.* 25(31), 1984, p.3317-3320.
51. Kanemoto, S.; Saimoto, H.; Oshima, K.; Utimoto, K.; Nozaki, H. «Cr (III) or Ce (IV) Impregnated Perfluorinated Resin–Sulfonic Acid Catalyst for the Oxidation of Alcohols» *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, N°2, 1989, pp.519-523.

52. N. Srinivas, V. Radha Rani, M. Radha Kishan, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan, «Liquid phase selective oxidation of alcohols over modified molecular sieves», *Jour of Mol Catal A: Chemical* 172, 2001, p.187–191.
53. Cainelli. G, Cardillo. G, «chromium oxidations in organic chemistry», Springer-Verlag, Berlin, 1984.
54. Barreswil C. R. *Acad. Sci. Paris*, 16, 1843, p1085.
55. (a) Barreswil C. R. *Acad. Sci. Paris* 23, 1846, p611.
(b) Moissan, H. C. *R. Acad. Sci. Paris* 97, 1883, 96.
(c) Dictionnaire de chimie pure et appliquee; Wurtz, A. D., Ed.; Hachette: Paris, 1894; 2^{Cme} supplCment, p1111.
56. Evans, D. F., *J. Chem. Soc.* 1957, p.4013.
57. Daire, E.; Mimoun, H.; Saussine, L. «hydroxylation of hydrocarbons by chromium (vi) peroxy complexes », *Nouv. J. Chim.* vol. 8 (5), 1984, p. 271-274.
58. Fomin, V. M.; Glushakova, V. N.; Aleksandrov, Yu. A. «transition metal percarboxylates, alkylperoxides and hydroperoxydes», *Russ. Chem. Rev.* 57, 1988, p.668-679.
59. Kanemoto, S.; Mataubara, S.; Takai, K.; Oshima, K.; Utimo, K.; Nozaki, H. «Chromium(VI) or Ruthenium(II) Complex Catalysis in Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Means of Bis(trimethylsilyl) Peroxide» *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61, N^o.10, 1988, p.3607-3612.
60. Groves, J. T.; Kruper, W. J.; Nemo, T. E.; Myers, R. S. «Hydroxylation and époxydation reactions catalyzed by synthetic metalloporphyrinates. Models related to the active oxygen species of cytochrome P-450», *J. Mol. Catal.* 7 (2), 1980, p.169-177.
61. Milas, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* 59, 1937, p.2342.
62. Muzart, J. *Synth. Commun.* 19, 1989, p2061.
63. Muzart, J.; Nait Ajjou, A. "Chromium-Assisted Oxidations with Sodium Perborate by Phase Tranfer Catalysis" *Synth. Commun.* 21, 1991, p. 575-580.
64. Gadi Rothenberg, Harold Wiener and Yoel Sasson, «Pyridines as bifunctional co-catalysts in the CrO₃-catalyzed oxygenation of olefins by t-butyl hydroperoxide», *J of Mol Cata A: Chemical*, 136, 1998, p.253-262

65. Riahi .A, Henin. F, Muzart. J, «Homogeneous chromium (VI)-catalyzed oxidations of allylic alcohols by alkyl hydroperoxides: Influence of the nature of the alkyl group on the product distribution», *Tetra. Lett.* 40(12), 1999, p.2303-2306.
66. Muzart, J. «Chromium^{VI} oxide –70% tert.butyl hydroperoxide, a simple catalytic system for oxidation of alcohols to carbonyl compounds», *Tetra. Lett.* 28 (19), 1987, p.2133-2134.
67. Muzart. J, Aït-Mohand. S, «Role and influence of the nature of the associated cation in dichromate-catalyzed oxidations of alcohols by sodium percarbonate» *New. J. Chem.* vol19, N°2, 1995, pp.207-211.
68. Muzart, J. *J. Chem. Res. (S)*, 96, 1990.
69. Muzart, J.; «Chromium(VI) Oxide-catalysed oxidation by tert-hydroperoxide using benzotrifluoride as solvent»,
70. Muzart, J.; Nait Ajjou, A. «Highly Efficient Chromium-Catalyzed Oxidation of Benzylic Alcohols by Aqueous 70% tert-Butylhydroperoxide». *Synthesis.* 1993, p.785-787.
71. Muzart. J, «Synthesis of unsaturated carbonyl compounds via a chromium-mediated allylic oxidation by 70% tert.butylhydroperoxide», *Tetra. Lett.* 28 (40), 1987, p 4665-4668.
72. Gruttadauria. M, Liotta. L. F, Noto. R et Deganello. G, «Sol-gel entrapped chromium (VI): a new selective, efficient and recyclable oxidizing system», *Tetrahedron Letters* vol.42, 2001, p.5199–5201.
73. Gruttadauria. M, Liotta. L. F, Deganello. G et Noto. R, «Chromium (VI) supported and entrapped on silica and zirconia as recyclable materials for oxidation of alcohols», *Tetrahedron*, vol.59, 2003, p.4997–5002.
74. Liotta. L.F, Venezia. A.M., Pantaleo. G, Deganello. G, Gruttadauria. M, Noto. R, «Chromia on silica and zirconia oxides as recyclable oxidizing system: structural and surface characterization of the active chromium species for oxidation reaction», *Catalysis Today* 91–92, 2004, p.231–236.
75. Kanemoto, S.; Oshima, K.; Mataubara, g; Takai, K.; Nozaki, H, «Transition-metal catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by means of Me₃SiOOSiMe₃», *Tetra. Lett.* 24 (21), 1983, p.2185-2188.

76. Corey, E. J.; Suggs, J. W. Pyridinium chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds Tetra. Lett. 1975, p.2647-2650.
77. Corey, E. J.; Schmidt, G. «Useful procedures for the oxidation of alcohols involving pyridinium dichromate in aprotic media», Tetra.Lett. 1979, p.399-402.
78. Mahjoub.A..R,Ghammami.S,Kassaee.M.Z,«Tetramethylammoniumfluorochromate(VI): a new and efficient oxidant for organic substrates», Tetra.Lett. 44 (24), 2003, p.4555–4557.
79. Mo. Hunsen, «Fluorochromate-catalyzed periodic acid oxidation of alcohols and aldehydes», Journal of Fluorine Chemistry, vol 126, 2005, p.1356–1360.
80. Choudary, B. M.; Durgaprasad, A.; Valli, V. L. K. «Selective oxidation of alcohols by chromia-pillared: montmorillonite catalyst», Tetra. Lett, 31, 1990, p.5785-5788.
81. Choudary, B. M.; Durga prasad, A.; Bhuma V, Swapa.V, «Chromium-pillared clay as a catalyst for benzylic oxidation and oxidative deprotection of benzyl ethers and benzylamines: a simple and convenient procedure» j.Org.Chem ., 57(22),1992, p.5841-5844.
82. Pritzkow, W., Suprun. V. Ya.: Voerckel, V. J. Prakt. Chem. 332. 1990. P381.
83. Unnikrishnan R. Pillai, Endalkachew Sahle-Demessie. «Oxidation of Alcohols over Fe^{3+} /montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide» Appl. Cata A: General, vol. 245, 2003, p.103–109.
84. V. R. Choudary, D. K. Dumbre, B. S. Uphade, V. S. Narkhede. Solvent-free oxidation of benzylalcohol to benzaldehyde by *ter*-butylhydroperoxides and/or mixed hydroxides. J. of Mol Cata A: Chemical, Vol. 215, 2004, p. 129-135.
85. M.H. Peyrovi , Vahid Mahdavi, M.A. Salehi, R. Mahmoodian, «Oxidation of alcohols with tert-butylhydroperoxide catalyzed by Co(II) complexes immobilized between silicate layers of bentonite», Catal. Commun, 6, 2005, p.476–479.
86. M. Alizadeh, F. Farzaneh, M. Ghandi, «Heterogeneous catalysis in the

- liquid phase oxidation of alcohols by Cu (II) complexes immobilized between silicate layers of bentonite», Jour of Mol Cata A: Chemical 194, 2003, p.283–287.
87. Khalfallah Boudali. L, Ghorbel. A, Amri. H, Figueras. F, «Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-én-1-ol»; C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chemistry 4 , 2001, p. 67–72.
88. Aïssiou. M; «argile intercalee et / ou echangee au fer application dans une reaction d'oxydation d'alcool en presence de TBHP»; Blida, octobre 2007.
89. Sabour. S, «argile pontee au fer et impregnee au palladium application dans une reaction d'oxydation d'alcool par l'oxygene moleculaire»; Blida, juillet 2007.
90. J.Lynach, « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels», ed TECHNIP, 2001, p.67
91. J. P.Eberhrt, «Méthodes physiques d'étude des minéraux solides», Doin Ed, paris 1976
92. L. Gurvitch, J. phys-Chem. Soc. Resesr. 47, 1915, p. 805.
93. Langmuir, I., «The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum» J. Am. Chem. Soc, vol. 40, 1918, p. 1361-1403.
94. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, «adsorption of gases in multimolecular layers» J. Am. Chem. Soc, vol. 60, 1938, p.309.
95. De Boer, B. G. Linsen and T. J. Osinga, «Pore systeme in catalysts» J. cnml, vol. 4 N°6, 1965, p.643
96. E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P.-J. Halenda, «pore size distributions determined by N₂ adsorption» Am. Chem. Soc vol. 73, 1951, p.373.
97. M. Polanyi, «application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution» Electro chem., vol. 26, 1920, p.370.
98. Dubinin. M. M, E. D. Zaverina and L. V. Radushkevich, «Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors» Zh. Fiz. Khim vol. 21, 1947, p.1351-1362.
99. Dubinin. M. M, et Zaverina. E. D, « the adsorption proprieties of carbon adsorbents», Zh. Fiz. Khim, vol. 21, 1947, p.1373.

100. M.Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D.Masure, «Polyoxometallates as models for oxide catalysts. I: An UV-visible reflectance study of polyoxomolybdates: influence of polyhedra arrangement on the electronic transitions and comparison with supported molybdenum catalysts» J. Catal. vol. 119, n°2, 1989, p.400-414.
101. H. Stunzi, W. Marty, «Early of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution. 1. Characterization of a tetrameric species», Inorg. Chem. 22, 1983, p. 2145.
- 102 .Earley.J.A, et Cannon. R. D, «transition metal chemistry», vol.1, R. Carlen, Marcel.Dekker, Newyork , 1965, p.34.
102. J. A. Laswick, and R. A. Plane, « Hydrolytic polymerization in boiled chromic solutions», J. Am. Chem. Soc. 81, 1959, p. 3564.
104. M. Ardon, and R. A. Plane, «The Formation of a Dinuclear Cr (III) Species by Oxidation of Chromous Solutions» J. Am. Chem. Soc. 81(13), 1959, p. 3197-3200.
105. R.W.Kolaczkowski, and R.A.Plane, «The characterization of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2$ and its formation by oxygen oxidation of chromous solutions», Inorg. Chem. 3, 1964, p. 322.
106. J.E. Finholt, M. E. Thompson, and R. E. Connick, « Hydrolytic polymerisation of chromium (III). 2. A trimeric species» Inorg. Chem. 20, 1981, p. 4151.
107. M. E. Thompson, and R. E. Connick, Inorg. Chem. 20, 1981, p. 2279.
108. H. Stunzi, F. P. Rotzinger, W. Marty, «Early stages of the hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution. II: Kinetics and mechanism of the interconversion between two tetrameric species» Inorg. Chem. vol. 23, N°14, 1984, p. 2160-2164.
109. L. Spiccia, W. Marty, «The fate of active chromium hydroxide, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in aqueous suspension. Study of the chemical changes involved in its aging», Inorg. Chem. 25, N°3, 1986, p. 266-271
110. A.Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia et T. W. Turney, «Intercalation of montmorillonite with individual chromium (III) hydrolytic oligomers» Inorg. chem 31, 1992, p. 4894.
111. M.S.Tzou, «Clay catalysts pillared by metal hydroxy polymers» dissertation.1983.

112. A. Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia et T. W. Turney, « A new method for generating chromium (III) intercalation clays» *Inorg Chim Acta*, 256, 1997, p151.
113. H. Khalaf, O. Bouras, & V. Perrichon, «Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite», *Microp. Mat*, 8, 1997, p. 141.
114. P. Du Chufour, «précis de pédologie » ed. Masson et Cie, paris, 1974.
115. M. Roulia, «synthesis and characterization of novel chromium pillared clays » *Mat. Chem and physics*, 91, 2005, p. 281.
116. D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang, and J. Ren, «Preparation and characterization hydroxy-Fe-Al pillared clays» *Clays Clay Miner*, vol. 41, 1993, p.317-327.
117. D. E. W. Vaughan, US Patent 4, 1987, p. 666-877.
118. G.J. Johansson, *Acta. Chem. Scand*, 14 (3), 1960, p. 771.
119. D. Plée, L. Gatinéau et J. J. Fripiat, «Pillaring Processes of Smectites with and without Tetrahedral Substitution», *Clays Clay Miner*, 35, 1987, p. 81-88.
120. J.M. Oades, «Interactions of Polycations of Aluminum and Iron with Clays» *Clays Clay Miner*, 32, 1984, p. 49-57
121. Sing. K.S.W, Everett. D. H, Hall. R.A.W, Moscou. L, Pirotti. R. A, Rouquerol et Siemieniewski. A, *Pure and App chem*. 57, 1985, p1723.
122. D. Chellal. Messad, «Thèse de doctorat 3^e cycle» Alger, 1977.
123. Karakassides. M .A, petridis. D et Gournis, «Infrared Reflectance Study of Thermally Treated Li- and Cs-Montmorillonites» *Clays Clay Miner*, vol 45, 5, 1997, p. 649.
124. Mingelgrin. U, Kliger. L, Gal. M et Saltzman. S, «the effect of grinding on the structure and behavior of bentonite, clays and clay mineral », 26, 1978, p. 299-307.
125. J. Madejova et P. Komadel, «Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods», *J. Clays and Clay minerals*, Vol. 49, 5, 2001, p. 410.
126. F.A. Cotton et G. Wilkinson, *advanced. Inorganic. Chemistry*, (5th edn), W. John and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988, p. 680.

127. C. F. Baes, R. E. Mesner, «the Hydrolysis of Cations», Ed.Wiley, New York 1976.
128. S.Boitsov, A.Riahi et J.Muzart «Chromium (VI) oxide-catalyzed oxidations by tert-butyl hydroperoxide using benzotrifluoride as solvent» C.R.Acad.Sci.Paris, IIc, Chimie / Chemistry, 3, 2000, p747.
129. J.Rôcek, C.S.Ng, J. Org. Chem, 38, 1973, p. 3348.
130. Ji-Dong Lou et Zhi-Nan Xu, «Selective solvent-free oxidation of alcohols with potassium dichromate», Tetrahedron Letters , 43 (2002), p. 8843–8844
131. Velusamy, S.; Punniyamurthy, T. «Novel Vanadium Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones with Molecular oxygen», Org. Lett. 5, 2004, p.217.
132. Sundberg.C, «chimie organique avancée, "T1" structure moléculaire et mécanisme réactionnels», ed. DeBoeck.université, p229-231.
133. J.Krajcovic, P.Hudec, A. Smieskova, Z. Zidek, M. Kubranova et I. Horvath, «acidity of Montmorillonite pillared by Alumina, Zirconia and Chromia» React.Kinet. Catal. Lett; Vol. 62, 1, 1997, p. 33-38.
134. I.W.C.E.Arends, R.A.Sheldon, «Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments», Applied Catalysis A: General, Volume 212, Issues 1-2, 2001, p. 175-187
135. Lounis. Z, Riahi. A, Djafri. F et J Muzart, «Chromium-exchanged zeolite (CrE-ZSM-5) as catalyst for alcohol oxidation and benzylic oxidation with t-BuOOH », App. Cat. A: General 309, (2006), p. 270–272.