

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par

NEGGAZ MARIA

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE
OPTION : TECHNOLOGIE DES MATERIAUX

**PREPARATION ET CARACTERISATION D'UNE ARGILE PONTEE AU CHROME
ET AU CHROME-ALUMINIUM
APPLICATION DANS UNE REACTION D'OXYDATION D'ALCOOL EN PRESENCE
DE H₂O₂**

Dirigé par:

M^{me} BOUCHENAFSA-SAIB N
Mr BENATALLAH L

Les membres du jury :

Pr R.Issaadi
M^{me} Z.chennouf
Mr A.Djeghdjogh

Professeur
M. A. A
M. A. A

Président
Examineur
Examineur

Blida 2011.

Résumé :

Un catalyseur à base d'une montmorillonite obtenue par purification d'une bentonite de Mostaganem (ouest d'Algérie) est l'objet de cette étude.

La montmorillonite a été pontée au chrome et chrome-aluminium à différents rapports [Cr/argile (10 et mmol. g⁻¹) et Cr/Al (0.2, 1 et 5 (mmol. mmol⁻¹)] afin d'élaborer des solides microporeux possédant une bonne stabilité thermique.

Le suivi des différentes solutions polymériques de pontage par spectrométrie UV-Visible, montre que le déplacement vers la plus grande longueur d'onde () est important lorsque le temps s'accroît. L'étude cinétique de ces solutions donne une réaction d'ordre 1.

Les propriétés physico-chimiques des argiles à pilier de chrome et de chrome-aluminium sont déterminées grâce à la DRX, et à la spectroscopie IR-TF.

L'examen des différents échantillons par DRX a montré des distances basales proches de 16 Å pour les argiles à pilier de Cr et entre 17 et 18 Å pour les échantillons mixtes (Cr-Al).

L'application de ces catalyseurs dans la réaction d'oxydation du phenyl-1propanol-1 en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), sous une atmosphère inerte (N₂), conduit à la formation de cétone avec 96% de sélectivité. Toutefois les rendements sont très importants et peuvent atteindre 98%.

:

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

تم تعميم المونتموريونيت بواسطة متعدد الايونات الموجبة للكروم و الكروم-ألنيوم بمختلف النسب المولية Cr\غضار (10مليمول\غ) ، Al\Cr (0,2, 1,0, 5,0 مليمول\مليمول).

متابعة مختلف المحاليل المتماثرة بواسطة الاشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-vis) . أثبتت أنه كلما كان الوقت أطول كان الانتقال نحو أطوال موجة كبيرة أهم.

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 المعمدة بالكروم (Cr-غضار) أعطت مسافة بينية قاربت $\text{\AA}16$, بينما أظهرت المركبات المعمدة بالكروم-ألنيوم (Cr-Al-غضار) نتائج أحسن مسافة بينية تتراوح بين $\text{\AA}17$ و $\text{\AA}18$.

إن اختبار النشاط التحفيزي لهذه المركبات في تفاعل أكسدة 1-فينيل-1-بروبانول بواسطة فوق أكسيد-هيدروجين البوتيل تحت ضغط الأزوت سمحت بالحصول على نتائج جد مقبولة إلى جيدة. حيث أظهر المحفز غضار-Al-Cr نشاطية وصلت إلى 96% بالمقابل أعطت محفزات غضار-rC نشاطية بحدود 98%.

Remerciements

Avant tous, Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donnée la force, le courage la santé et la volonté pour pouvoir accomplir ce modeste travail.

« Les résultats d'un travail n'est que l'aboutissement de nombreux efforts et de beaucoup de persévérances ». Chaque réussite cache derrière elle une pléthore de personnes qui se sont illustrées par leur aide et conseils qu'il me soit permis d'adresser mes sincères remerciement aux personnes et organismes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail notamment :

Ce travail a été effectué sous la direction de madame BOUCHENAFANA.

Je tiens à souligner ma fierté d'avoir pu travailler avec ma promotrice, car elle m'a toujours orienté par ses conseils avisés, sa confiance et son soutien indéfectible, tout en me laissant une grande autonomie dans l'orientation de mes réflexions et en me consacrant une bonne partie de son temps. Et pour tous les moyens qu'elle a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur L.BENATALAH pour son soutien scientifique précieux et tous les conseils qu'il a pu me fournir pendant toute la durée de ce mémoire. Je le remercie également pour la grande confiance qu'il m'a toujours témoignée avec son enthousiasme et son dynamisme, j'ai appris que la recherche est faite de plaisir, d'envie et de curiosité. De plus, je le remercie pour son investissement quotidien dans son travail.

Je tiens tout d'abord à exprimés ma reconnaissance envers les membres du jury, dont la renommes et la qualité scientifiques honore grandement ce travail

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants qui m'ont encadré durant mes années d'étude.

Enfin, un travail de mémoire n'est guère un travail individuel. En effet je remercie tous ceux qui ne sont pas nommément cites et qui m'ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace :

Ce n'est que l'aide de Dieu tous puissant que j'ai pu arriver au terme de ce modeste travail que je tiens à dédie :

**A l'esprit de mes très chères parents que Dieu les garde dans son vaste paradis*

**A ma grand-mère qui m'a entouré de beaucoup de tendresse et d'encouragement*

**A mon cher frère « Mohamed Ayoub » que Dieu le garde pour moi*

**A mon cher mari qui m'a donné l'aide pour réaliser ce travail « sans toi ma vie je ne peux rien faire »*

**A mon oncle « BECHJNE Ahmed » qui m'a encouragé durant tous ces années, je tiens à lui dédié ce travail et le remercié du fond du cœur pour sa patience sans limite*

**A mes oncle « Noureddine et Djilali »*

**A mes tantes et surtout Djawher*

**A mes frères Mohamed et Khaled*

** A ma chère sœur Wissam*

**A mes cousines et mes cousins*

**A tous mes amies et spécialement pour Sarah, Soumia, Yasmina, Assia et Fella*

**A toute ma famille.*

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I : Les argiles

| | |
|---|----|
| I.1. Introduction..... | 4 |
| I.2. Généralités..... | 4 |
| I.3. L'argile dans la vie..... | 5 |
| I.4. Les argiles à piliers..... | 6 |
| I.5. Acidité des argiles..... | 6 |
| I.6. Préparation des argiles à piliers..... | 7 |
| I.7. L'oxydation des alcools..... | 9 |
| I.8. L'oxydation des alcools en présence de chrome..... | 9 |
| I.9. L'oxydation des alcools en présence d'argile pontée..... | 10 |

Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs

| | |
|---|----|
| II.1. Purification de la bentonite..... | 12 |
| II.2. Préparation des solutions intercalantes..... | 14 |
| II.2.1. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique | 14 |
| II.2.2. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique-aluminique..... | 16 |
| II.3. Préparation de l'argile à piliers | 17 |
| II.3.1. Préparation de l'argile à piliers de chrome (MMP-Cr) | 17 |
| II.3.2. Préparation des argiles à piliers du Chrome-aluminium (MMP-Cr-Al).. | 17 |
| II.4. Traitement thermique..... | 17 |
| II.5. Méthodes et techniques de caractérisation..... | 20 |
| II.5.1. Spectrophotométrie UV-Visible | 20 |
| II.5.2. La diffraction des rayons X | 20 |
| II.5.3. Spectrométrie infrarouge..... | 21 |
| II.6. Analyse des produits de réaction | 22 |
| II.6.1. Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).. | 22 |
| II.6.2. Appareillage et conditions opératoires | 22 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction..... | 26 |
| III.2. UV-Visible et pH de la solution pontante | 26 |
| III.3. La solution pontante au chrome..... | 26 |
| III.4. La solution pontante au chrome-Aluminium..... | 31 |
| III.5. Etude cinétique..... | 36 |
| III.5.1. Etude cinétique de la solution polymérique simple..... | 36 |
| III.5.2. Etude cinétique de la solution polymérique mixte | 42 |
| III.6. La diffraction des rayons X | 44 |
| III.6.1. La purification de l'argile..... | 44 |
| III.6.2. Effet du rapport | 45 |
| III.6.2.1. Effet du rapport Cr/argile | 46 |
| III.6.2.2. Effet du rapport Cr/Al | 47 |
| III.7. Mesure texturale | 49 |
| III.8. Spectroscopie infrarouge | 50 |
| III.9. Tests catalytiques | 54 |
| III.9.1. Conduite de la réaction | 54 |

Conclusion

Appendice

Bibliographie

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 intercalated by chromium and chromium-aluminum with various reports: Cr / clay (10 mmol. g-) and

Cr / Al (0.2, 1 and 5 mmol. mmol-).

The follow-up of various polymeric solutions by the UV-VISIBLE spectrometry shows that the movement towards the biggest is important when the time is length.

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 Å. However, pillared montmorillonite with chromium-aluminum (MMP-Cr-Al) give a better basal spacing ranging from 17 to 18 Å.

The oxidation of 1-phenyl-1-propanol in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂) under a sluggish atmosphere (N₂), led (driven) to the training (formation) of a ketone.

The best conversion of alcohol (98%) is obtained in the presence of MMP-Cr system.

Liste des figures :

Figure I.1 : Eléments structuraux : octaèdre et tétraèdre.

Figure I.2 : Représentation schématique d'un feuillet de la montmorillonite 2 :1.

Figure I.3 : Description schématique de l'intercalation et formation des argiles à piliers.

Figure II.1: Purification et hominisation de la bentonite.

Figure II.2 : Photographie représentant la préparation de solution polyhydroxy-chromique.

Figure II.3 : Photographie représentant la préparation des solutions polyhydroxy-chromique-aluminique.

Figure II.4: Schéma représentatif du processus de préparation de l'argile à pilier au chrome.

Figure II.5: Schéma représentatif du processus de la préparation de l'argile à pilier au chrome-aluminium.

Figure II.6 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

Figure II.7 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de 1-phenyl-1-propanol.

Figure II.8 : Photographie du montage de la réaction d'oxydation de 1-phenyl-1propanol.

Figure III.1 : La variation de longueur d'onde au cours du temps.

Figure III.2 : La variation de PH au cours du temps.

Figure III.3 : Structure des espèces polymériques de chrome (III) (POHC).

Figure III.4 : Représentation de la réaction de polymérisation d'une unité dimère.

Figure III.5 : Représentation graphique des bandes d'absorptions en fonction du temps d'une solution pontante Cr/Al.

Figure III.6 : Variation de pH au cours de temps de vieillissement.

Figure III.7: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1

Figure III.8: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre2.

Figure III.9: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre3.

Figure III.10: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre1 pour α .

Figure III.11: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre2 pour α .

Figure III.12: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre3 pour α .

Figure III.13: Représentations graphiques de l'étude cinétique de la solution polymérique mixte pour le rapport Cr/Al=0.2.

Figure III.14: Spectre DRX de la bentonite

Figure III.15 : (a, b, c) Spectres DRX des échantillons ponté au chrome.

Figure III.16 : (a, b, c) Spectres DRX des échantillons pontés au chrome-aluminium.

Figure III.17 : Spectre IR-IRTF de l'argile brute

Figure III.18: Spectre-IRTF de l'argile purifiée

Figure III.19 : Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome

Figure III.20 : Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome-aluminium

Figure III.21 : Spectre IR-IRTF de l'argile pontée à l'aluminium

Figure III.22 : Schéma représente de la réaction d'oxydation de 1-phenyl -1-propanol.

Liste des tableaux :

Tableau III.1 : La variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement à 75 °C d'une solution pontante polyhydroxy -chromique Cr/Argile = 10 mmol/g.

Tableau.III.2 : Déplacement des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante polyhydroxy -chromique-aluminique pour différentes valeurs du rapport Cr/Al.

Tableau III.3 : Effet du rapport Cr / Argile sur la distance basale.

Tableau III.4 : Effet du rapport (Cr + Al) / Argile sur la distance basale.

Tableau III.5 : Surfaces spécifiques des matériaux argileux pontés préparés.

Tableau III.6 : Effet du rapport Cr/argile sur la conversion de 1-phényle-1- propanol.

Tableau III.7: Effet du rapport Cr/Al sur la conversion de 1-phényle-1- propanol.

Introduction générale

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 de cette réaction est liée aux produits résultants (aldéhydes, cétone ...etc.). Ces composés constituent, des intermédiaires intéressants, au cours de la préparation de plusieurs composés comme les parfums, les vitamines, les médicaments,... [1-2].

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

Pour augmenter l'efficacité de la réaction, une source d'oxydant propre et un catalyseur recyclable à faible coût, sont de véritables moyens pour répondre aux contraintes économiques et environnementales.

Apparemment, l'utilisation d'une source d'oxydant naturel disponible, comme l'oxygène de l'air, est la façon la plus simple. D'autres sources d'atome d'oxygène, appelées composés donneurs d'oxygène comme l'eau oxygénée, l'acide peracétique, l'iodosylbenzène et les hydroperoxydes d'alkyles sont aussi utilisés.

L'utilisation continue d'un catalyseur nécessite un certain nombre de propriétés. On cite principalement l'activité élevée, la bonne sélectivité et dans la plupart des cas la facilité de régénération.

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.

Un catalyseur solide, stable, poreux (ayant une grande surface spécifique), comportant une phase active bien dispersée, destinée à l'activation de l'oxydant à proximité du composé organique, permet d'accroître sensiblement la vitesse de la réaction. [3].

Divers solides, parmi lesquels, les aluminosilicates comme les argiles pontées ont attiré l'attention, par leurs propriétés catalytiques testées dans une large gamme de réactions (grande surface spécifique, grande capacité d'échange d'ion et une grande sélectivité).

Ce travail est présenté en deux parties. La première est l'étude bibliographique, traitant des minéraux argileux et la réaction d'oxydation des alcools. La seconde partie concerne la préparation de supports à base d'une bentonite provenant de gisement de M'zila (Mostaganem), leurs caractérisations physico-chimiques, et leurs applications dans la réaction d'oxydation d'un alcool secondaire.

Chapitre I

Chapitre I : les argiles

I.1. Introduction :

Depuis toujours, l'argile a trouvé une large utilisation. C'est tout d'abord un agent très puissant de régénération physique. La connaissance de sa composition permet de comprendre aujourd'hui son action reminéralisante, rééquilibrant, et également antitoxique. Toutes ces propriétés étaient déjà bien connues dans l'antiquité et durant les siècles derniers [4].

L'utilisation des argiles dans le domaine de la catalyse est ancienne, les argiles ont été utilisées dans une grande variété de procédés. On peut citer par exemple l'utilisation des catalyseurs argileux préparés principalement par traitement acide de la montmorillonite, qui s'est développée avec la naissance du raffinage catalytique [5].

I.2. Généralités :

Les argiles sont des matériaux très souples, d'une structure cristalline formant des couches fines fixées par des liaisons hydrogènes ou ioniques. Ce sont des roches composées principalement des silicates d'aluminium en feuillets (phyllosilicates) plus ou moins hydratés.

Les phyllosilicates sont des minerais de silicate essentiellement composés de tétraèdre bidimensionnels, condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1 [6]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétra et octaédrique (figure I.1)

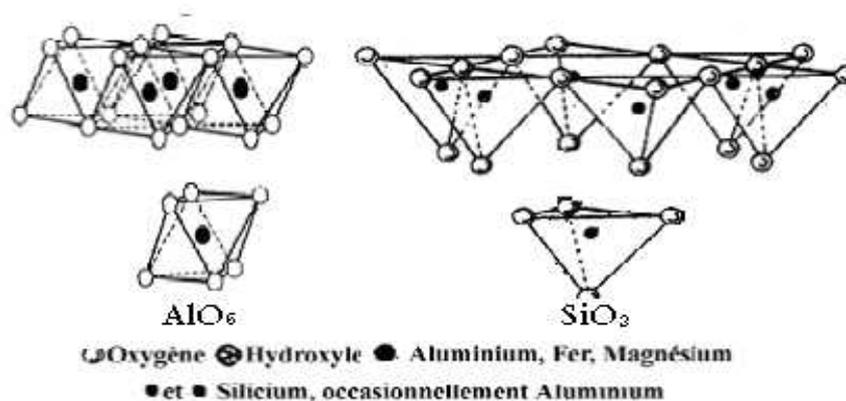


Figure I.1 : Eléments structuraux : octaèdre et tétraèdre [7].

La montmorillonite fait partie des phyllosilicates bidimensionnels, d'arrangement 2 :1 (figure I.2)

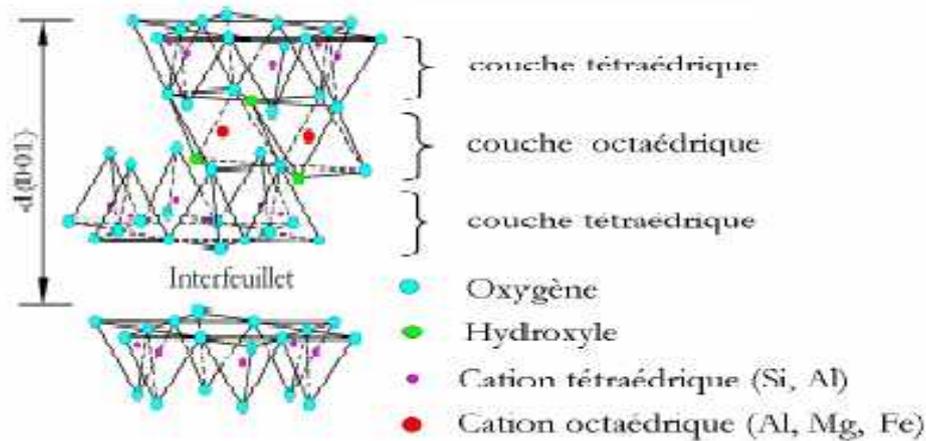


Figure I.2 : Représentation schématique d'un feuillet de la montmorillonite 2 :1[7].

Les argiles présentent un intérêt industriel important, à cause de leurs applications dans plusieurs domaines (céramiques, pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire.....etc.).

Elles peuvent être également utilisées comme adsorbants dans des procédés de séparation et comme catalyseurs solides et/ou supports catalytiques ...

I.3. L'argile dans la vie :

La science de l'argile est intéressante, mais ne peut pas être dispensée, dans les départements traditionnels de la géologie et des ressources naturelles. Elle prospère dans les écoles de la chimie, les départements de la technologie, et dans des programmes de recherche de la science d'environnement.

L'intérêt accordé, ces dernières années, à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leur abondance dans la nature. Les argiles ont trouvé les applications non seulement en matériaux de céramique traditionnelles tels que la production de ciment, la fabrication de briques et la céramique d'art visuelle. Mais la recherche dans la science de l'argile progresse maintenant dans différentes directions, également comme adsorbant pour les métaux lourds [8-9], des bactéries [10], ou les contaminants organiques [11], et comme catalyseur. La première application industrielle des argiles comme catalyseurs est apparue en 1915 où les sméctites traités par l'acide, ont été utilisés pour la décomposition d'huile (processus de Houdry). Toutefois en 1964 les argiles sont remplacées par la zéolite en raison de leur meilleure activité et sélectivité [12].

Bien que les argiles aient plusieurs applications, leur inconvénient principal est le manque de porosité élevée et permanente. Toutefois il s'est arrivé plus tard que ce problème peut être évité par l'intercalation des polycations entre les feuillets.

I.4. Argiles à piliers :

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 intercalant de différents types ont été utilisés et rapportés dans la littérature (composés organiques, métaux trischélatés, complexes organométalliques, etc...). Cependant, 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 [13-14].

I.5. 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} [15] 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 [16].

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.

I.6. préparation des argiles à piliers :

La préparation des argiles à piliers est réalisée dans la plupart des cas à partir de la montmorillonite. Ces argiles peuvent être saturées par des cations monovalents : Na^+ et K^+ , divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} ou des dérivés organiques R-NH_3^+ . La figure I.3 donne un aperçu schématique de la méthode de préparation d'une argile à piliers.

La plupart des travaux répertoriés dans la littérature utilisent des argiles sodiques car elles sont facilement échangeables par d'autres espèces cationiques [17]

Des synthèses réalisées à partir d'argiles partiellement ou totalement saturées avec du Lanthane (La) et du Cérium (Ce) ont aussi été mentionnées [18]. L'utilisation d'argiles saturées avec des dérivés organiques tels que des alkylammonium, capables de séparer les feuillets de l'argile à des valeurs plus importantes et facilitant l'introduction d'espèces polymériques larges, peuvent aussi être envisagées (surtout lors des intercalations réalisées avec des dérivés organométalliques). Elles présentent cependant l'inconvénient d'être difficilement échangeable après intercalation

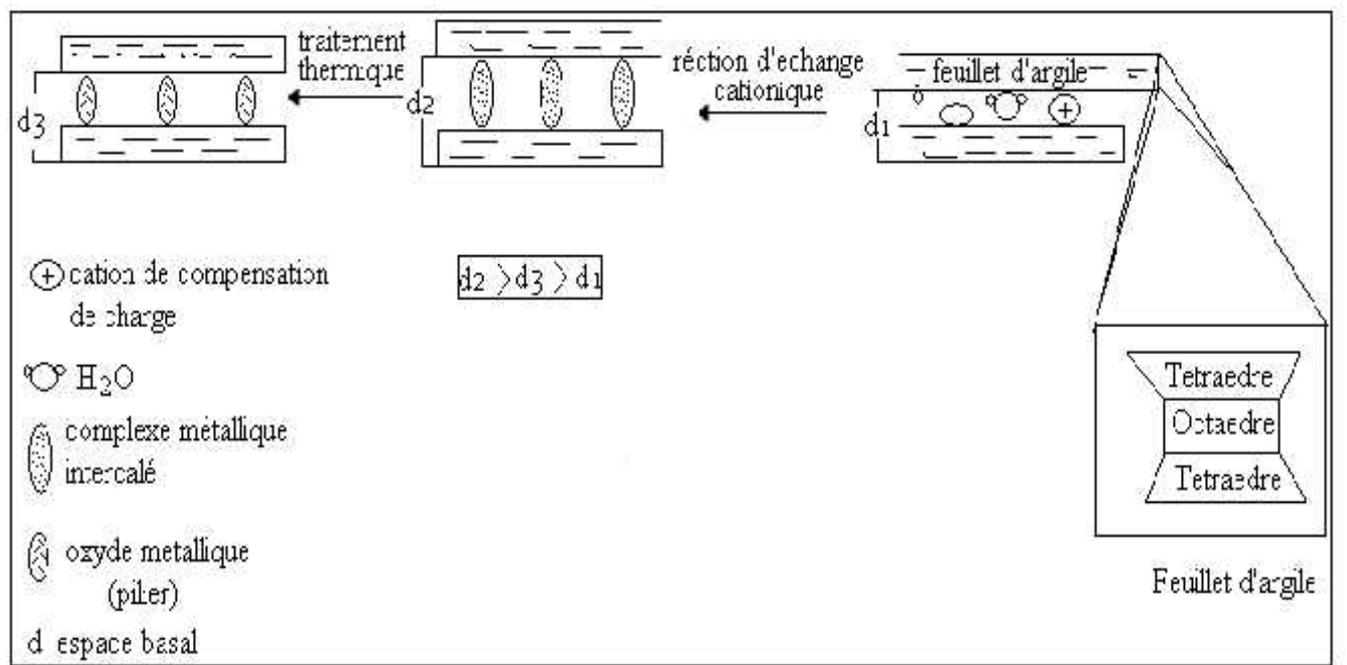


Figure I.3 Description schématique de l'intercalation et formation des argiles à piliers.

On peut diviser les précurseurs des piliers en deux groupes principaux :

- dérivés hydroxyliques
- dérivés organométalliques.

Les dérivés hydroxyliques ont été les premiers composés utilisés pour l'obtention des argiles à piliers [19,20] et de loin, les plus répandus lors du processus de pontage.

Cependant, l'utilisation de dérivés organométalliques qui, par calcination produisant des oxydes métalliques, devient plus fréquente ces dernières années. La bibliographie rapporte deux méthodes principales de pontage :

-la méthode de formation "in situ", ou le cation métallique précurseur des piliers est introduit par échange avec l'argile ;

-la méthode de formation "ex-situ" pour laquelle l'oligomère du complexe métallique est d'abord obtenu puis échangé avec la suspension argileuse.

La première méthode est employée surtout lorsqu'on utilise des produits organométalliques [21,22]. Cette méthode ressemble au processus naturel d'intercalation si les conditions sont contrôlées de façon à obtenir une transformation lente et graduelle du complexe échangé [23,24].

Dans le second cas, les oligomères déjà formés sont rapidement échangés pour former le produit intercalé [25]. Dans beaucoup de cas, on travaille avec des solutions de complexes facilement hydrolysables. Le processus de polymérisation peut se poursuivre même après échange. Il est évident que chaque système particulier exige l'étude du comportement chimique du complexe précurseur de l'argile et du système final obtenu par mélange des deux, afin de comprendre et de déterminer les conditions optimales de travail.

I.7. L'oxydation des alcools

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.

Lors d'une oxydation d'un alcool, seul le groupe hydroxyle est concerné.

On peut obtenir d'un alcool :

- un aldéhyde et/ou un acide carboxylique, si c'est un alcool primaire.



- une cétone, si c'est un alcool secondaire:



I.8. Oxydation des alcools en présence du chrome :

Le chrome et 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 sont observés.

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.

Les sels et les complexes de chrome dans l'état formel (III) et (VI) ont été souvent employés, par contre les sels et les complexes dans l'état formel (IV) et (V) ont été rarement employés comme catalyseurs d'oxydation.

I.9. 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 au chrome. La montmorillonite pontée au chrome [26] permet l'oxydation des alcools primaires et secondaires, allylique ou même benzyliques par l'hydroperoxyde tertio-butylique anhydre, en aldéhydes et cétones avec une très bonne conversion [27,28]. L'oxydation des alcools primaires est relativement lente.

La fonction alcool secondaire est préférentiellement oxydée lors de l'oxydation d'un diol. 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 en présence de ce système « Mont-Fe/TBHP » et conduit à la formation de l'aldéhyde correspondant.

L'oxydation du phényle-1-propnol-1 donne une conversion faible en propiophénone. L'argile intercalée au titane [29] 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 500°C fournit l'acide hex-2-énoïque pour une réaction à une température de 0°C et le Tans 2,3- epoxyhexanol à température ambiante, avec un rendement de 50%.

L'oxydation de l'hexanol-1 a été réalisée en présence des catalyseurs à base d'une argile algérienne modifiée. En présence du système Mont-Al-Cr/TBHP [30], La conversion ne dépasse pas 30% et la sélectivité en hexasanal atteint 50% de la quantité convertie.

La sélectivité en aldéhyde augmente avec le rapport Fe/Al (23% à 50%). En présence de l'argile pontée mixte Cr-Al la conversion atteint 95% [31], avec une sélectivité de 75% en aldéhyde, l'argile intercalée (non calciné) mène à des conversions de l'ordre de 80% de l'alcool avec une sélectivité moins importante (40%). Cette baisse de sélectivité peut s'expliquer par l'acidité plus élevée pour les échantillons non calcinés.

La montmorillonite pontée au fer et imprégnée au palladium à 3% est préparée. En absence de palladium, l'oxydation de l'octanol-2 en présence du système « Mont-Fe/O₂ », a permis d'obtenir l'octanone-2 avec de très faible taux de conversion. L'introduction de palladium dans les supports Mont-Fe, apporte une amélioration certaine de l'activité catalytique [32].

Chapitre II

Chapitre II : préparation et caractérisation des catalyseurs

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

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

II.1. Purification de la bentonite :

La montmorillonite de diamètre inférieur ou égal à $2\mu\text{m}$, sera obtenue après homoionisation sodique avec une solution de NaCl (0.1M) et l'élimination de la phase cristalline (quartz, feldspath, calcite...etc.) par lavage de la bentonite.

Mode opératoire:

- 1- Dispersion de 400 g de bentonite dans un récipient contenant 5 litres d'eau distillée, avec agitation pendant 8h.
- 2- Homoionisation sodique grâce à une solution de chlorure de sodium Na Cl (1M).

Cette opération est répétée 5fois, 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 du 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 silphonage à l'aide d'une pipette Robinson-Kohn.

Les particules de diamètre supérieur à $2\mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10 cm 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 cristallisoirs 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. la montmorillonite homoionique sodique obtenue est symbolisée par «Na-MMT ».
- 7- Séchage dans une étuve à 50°C pendant trois à quatre jours.

Le mode opératoire du traitement de la bentonite est schématisé dans l'organigramme illustré ci-dessous figure (II.1).

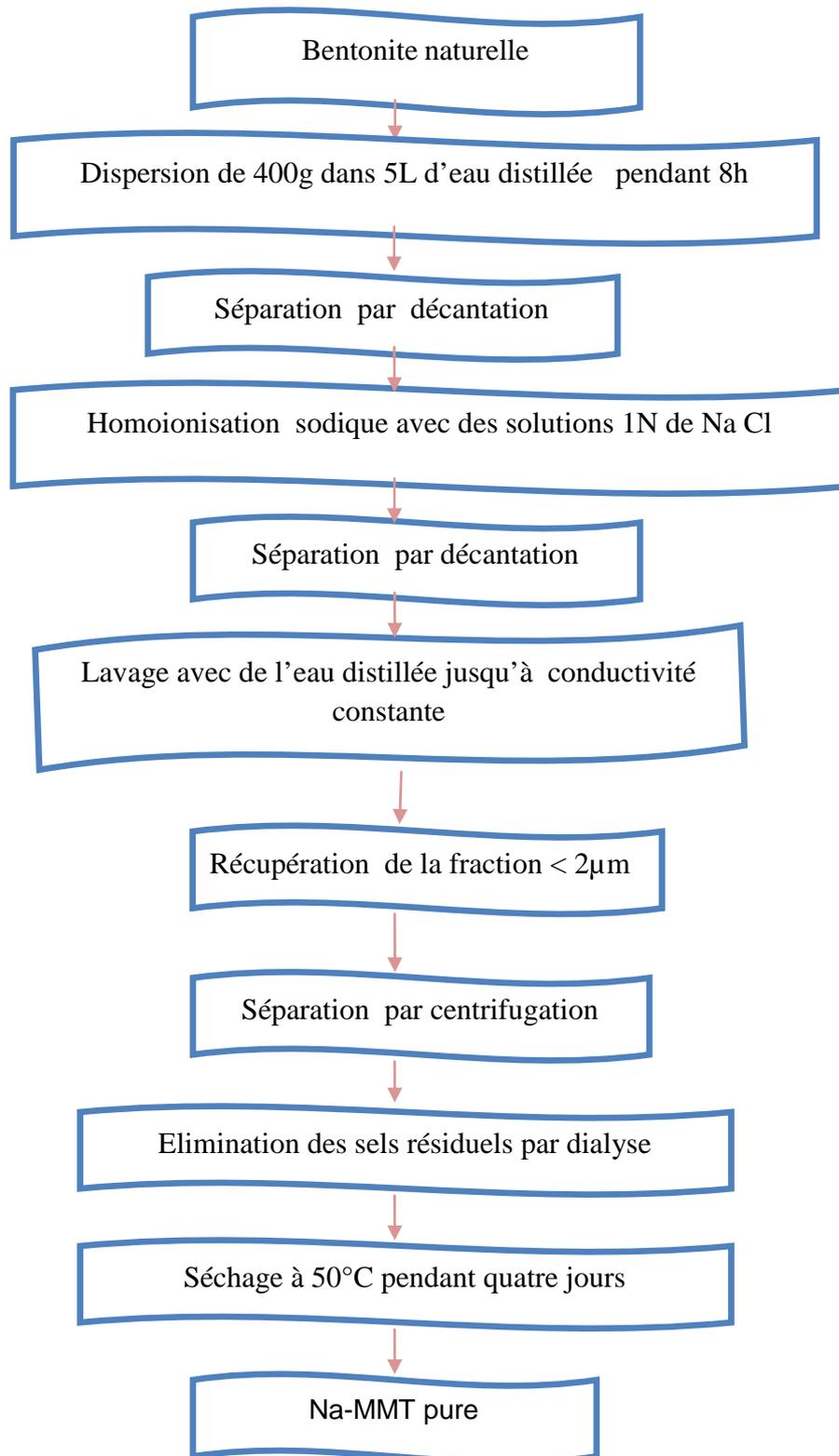


Figure II.1 Purification et hominisation de la bentonite.

II.2. Préparation des solutions intercalantes :

On prépare plusieurs solutions pontantes, à base de chrome et de chrome aluminium. La préparation des solutions pontantes consiste à titrer la solution du sel métallique par une solution basique, à l'aide d'une pompe péristaltique à un faible débit, et une forte agitation. Ceci permet d'homogénéiser le mélange, afin d'éviter le développement de grandes concentrations locales de base, qui peuvent mener à une précipitation prématurée de l'hydroxyde du métal. La préparation des solutions intercalantes polyhydroxy-chromique et polyhydroxy-chromique-aluminique est réalisée comme suit:

| Conditions de la Préparation d'argile à piliers du chrome | Conditions de la préparation d'argile à piliers du chrome -aluminium |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ $[\text{OH}] / [\text{Cr}] = 2$ [38] ▪ $[\text{Cr}] = 0.1$ ▪ $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.1$ ▪ Cr/argile: 10 mmole / g. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ $[\text{OH}] / [\text{Cr} + \text{Al}] = 2.4$ ▪ $[\text{Cr}] = 0.1\text{M}$ ▪ $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.1\text{M}$ ▪ $[\text{Al}] = 0.1$ ▪ $[\text{Cr}]/[\text{Al}] = 0.2, 1, 5$ mmole/mmole. |

II.2.1. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique :

La préparation du polyhydroxy-chromique se fait par mélange d'un sel de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.1M), et d'une solution basique de carbonate de sodium Na_2CO_3 à la même concentration.

La titration se fait goutte à goutte à faible débit (0,2 ml/min) sous forte agitation, avec un rapport $[\text{OH}]/[\text{Cr}] = 2$ à 70 °C, pendant 36 heures.



Figure II.2 : Photographie représentant la préparation de solution polyhydroxy-chromique
 $\text{Cr/argile} = 10 \text{ mmole}$

II.2.2. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique-aluminique :

La solution de sel de chrome 0.1M est mélangée à une solution d'un sel d'aluminium à 0.1M avec différents rapport $[Cr]/[Al]$ (mmol/mmol) à température ambiante. Elle est, ensuite, dosée grâce une solution basique 0.1M (rapport $[OH]/[Cr+Al] = 2,4$). Laisseé au repos pendant 14 jours à température ambiante, le mélange est ensuite chauffé pendant 4 heures sous reflux.



Figure II.3 : Photographie représentant la préparation des solutions polyhydroxy-chromique-aluminique $Cr/Al = 0.2, 1, 5$ mmole/mmele.

II.3. Préparation de l'argile à piliers :**II.3.1. Préparation de l'argile à piliers au chrome (MMP-Cr) :**

La solution polymérique est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse, avec différents rapports Cr/argile mmol/g.

La montmorillonite intercalée est lavée puis séchée dans une étuve à 40 °C pendant 4 à 5 jours. Les matériaux séchés sont calcinés sous un flux de gaz (oxygène. ou azote).

II.3.2. Préparation des argiles à piliers du Chrome-aluminium (MMP-Cr-Al) :

Le même procédé de préparation que précédemment est adopté avec un rapport [Al+Cr] /MMT-Na est égal à 10 mmoles /g.

II.4 Traitement thermique:

Le pontage des argiles intercalées par traitement thermique est la méthode d'activation la plus simple. Elle est réalisée dans un four de type LINN-ELEKTRO-THERM et consiste à calciner la montmorillonite intercalée aux polyoxocations à l'air jusqu'à une température de 300°C avec une montée de température faible d'environ 5°C/mn sous un flux d'oxygène de 5l/h. Cette opération permet:

- La destruction de certaines impuretés telles que les nitrates et les carbonates.
- L'obtention de sites acides de Lewis par élimination de l'eau de constitution de l'argile et des groupements hydroxyles restants.

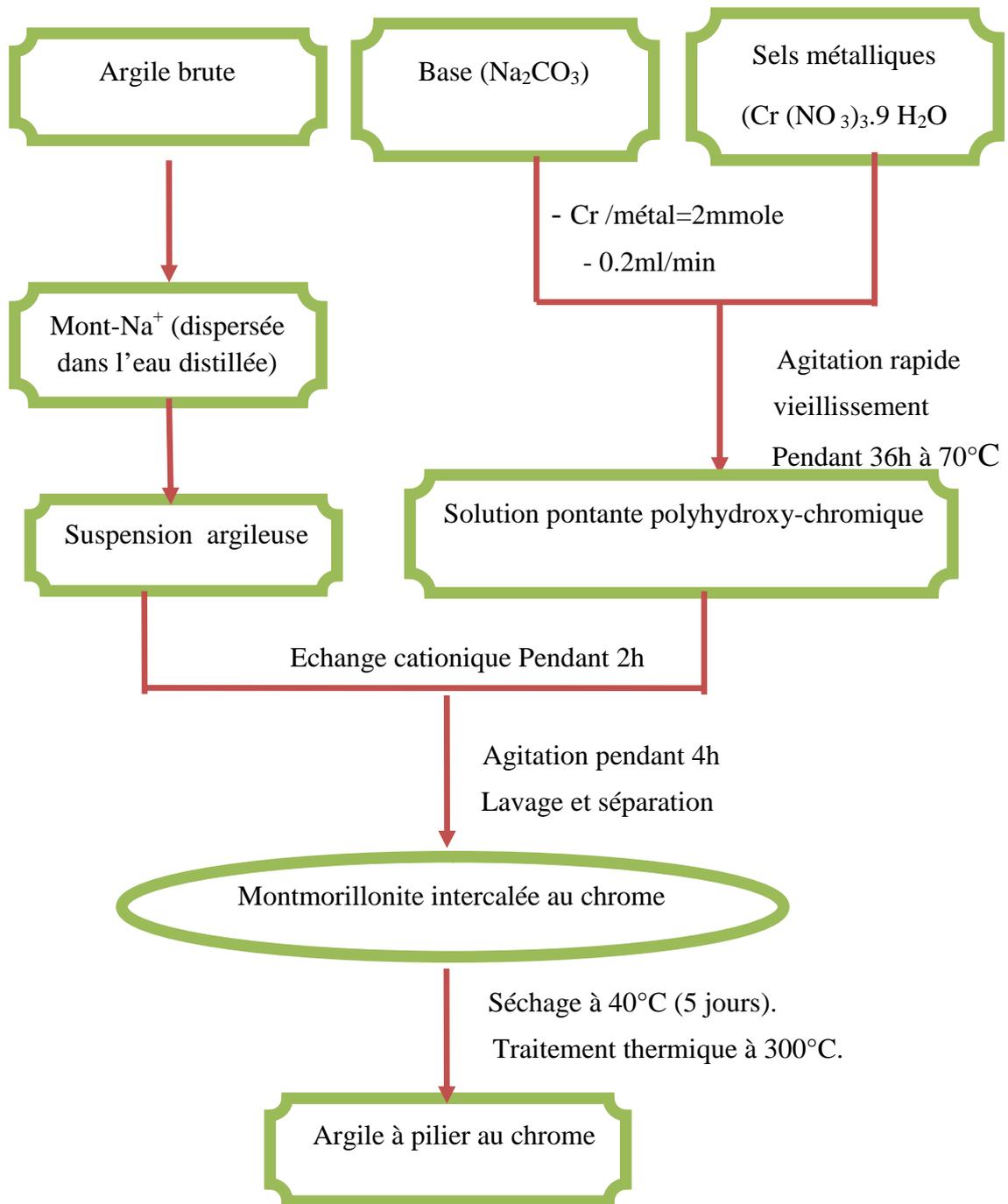


Figure II.4: Schéma représentatif du processus de préparation de l'argile à piliers de chrome.

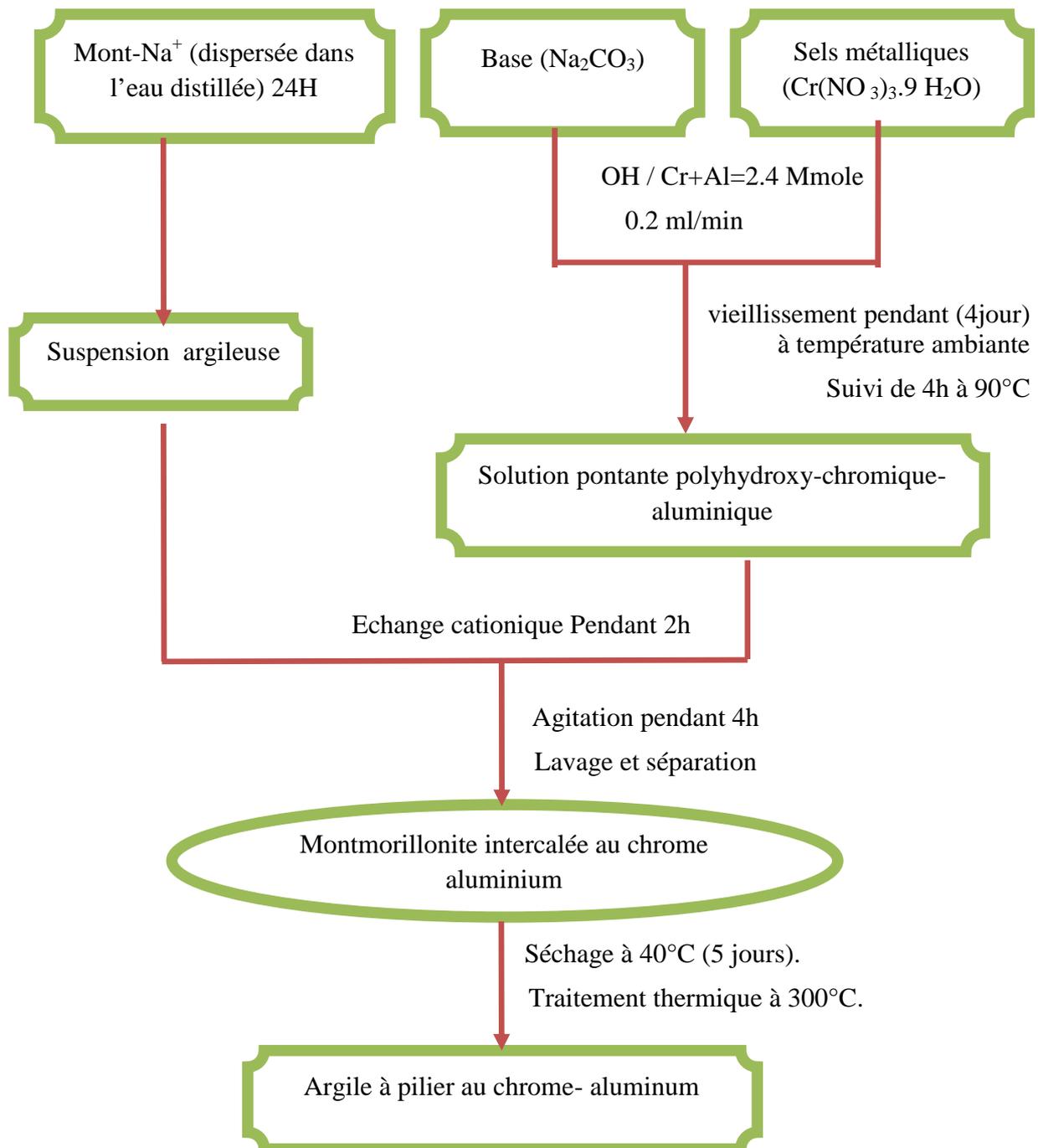


Figure II.5: Schéma représentatif du processus de la préparation de l'argile à pilier au chrome-aluminium.

II.5. Méthodes et techniques de caractérisation:

La caractérisation des échantillons préparés selon différentes méthodes techniques permet de voir les transformations subies par la montmorillonite, avant et après le pontage. D'abord, les différentes solutions intercalantes sont suivies par l'UV-VIS au cours du vieillissement. La chromatographie en phase gazeuse est utilisée à la fin, pour analyser les produits de réaction

II.5.1. 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

II.5.2. 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 solides (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 Württemberg en Allemagne. Il baptise les rayons qu'il a découverts "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 choisies permettent 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 réalisé à une vitesse de ($1^\circ / \text{s}$), la plage 2θ balayée varie 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.

II.5.3. 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 du produit organique, inorganique, cristallisé ou amorphe, 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 (Introduction de nouvelles fonctions, 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).

II.6. Analyse des produits de réaction :**II.6.1 Analyse des échantillons par chromatographie en Phase Gazeuse (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, est responsable du temps nécessaire à ces différents composés pour traverser la colonne. Cette durée est appelée temps de rétention.

II.6.2. Appareillage 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.

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

- ◆ Colonne capillaries OV17.
- ◆ Gaz vecteur: helium (He).
- ◆ Programme de température de la colonne: l'analyse est effectuée à programmation de température de 30 °C pendant 4 min, puis augmente jusqu'à 160 °C avec une vitesse de 4°C/min.
- ◆ Débit de la phase mobile 30 ml/min.
- ◆ pression de 120 KPa.
- ◆ Température de l'injecteur 200°C.
- ◆ Température du détecteur 220°C
- ◆ Temps d'analyse 12min.
- ◆ atténuation est égale à 4 avec une sensibilité de 1400.

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

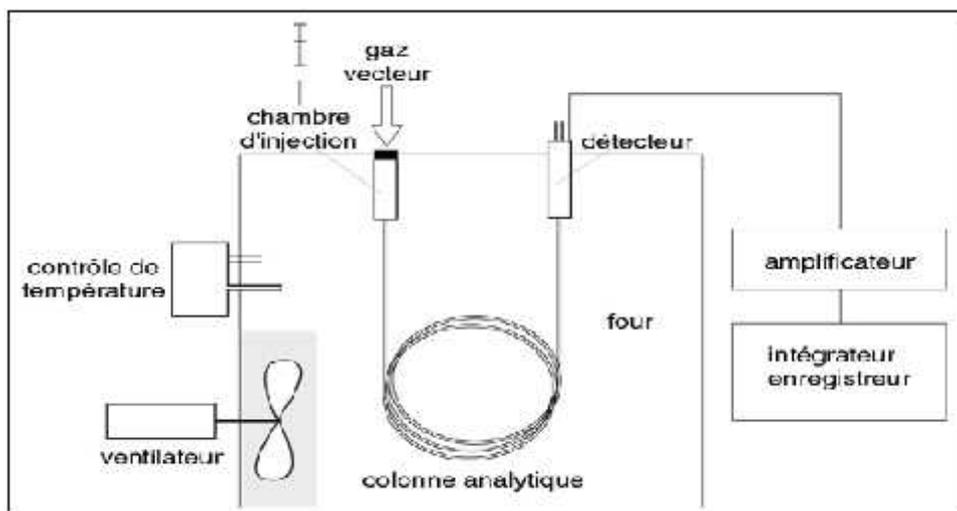


Figure II.6 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.

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

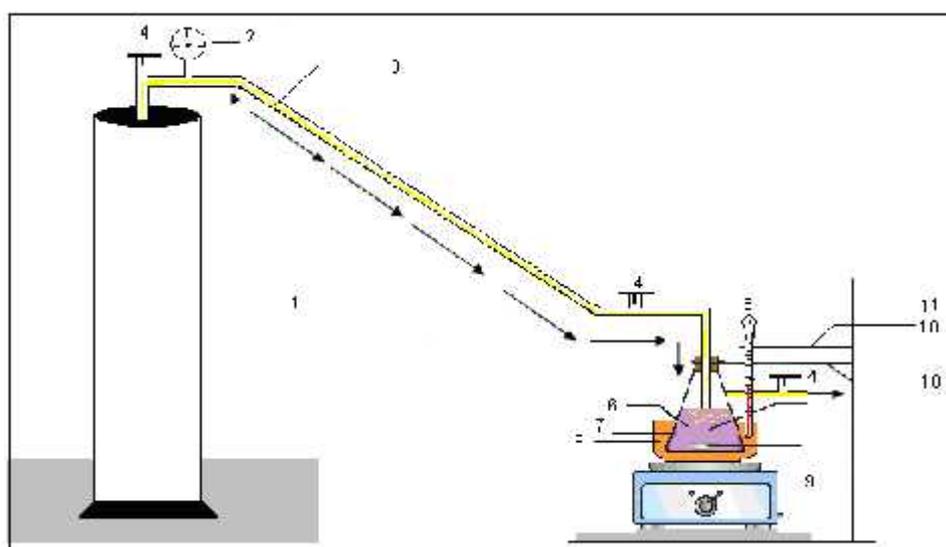


Figure II.7 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de 1-phenyl-1-propanol

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



Figure II.8 : Photographie du montage de la réaction d'oxydation de 1-phenyl-1-propanol

Chapitre III

Chapitre III : résultats et discussions :

III.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.

III.2. UV-Visible et pH de la solution pontante :

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

III.3 La solution pontante au chrome:

La solution de nitrates de chrome nanohydratée ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a une couleur bleutée, due essentiellement aux ions du chrome monomérique Cr^{3+} [30]. Deux bandes d'absorption λ_{max} caractéristiques sont apparues, la première située à 407 nm et la deuxième à 574 nm (Tableau III.1).

La même remarque est observée au cours de l'hydrolyse de la solution pontante du polyhydroxy-chromique [31]. En effet, Lorsque l'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 est accompagné d'un décalage des longueurs d'ondes λ_{max} au cours du temps.

Tableau.III.1. La variation des bandes d'absorption au cours du vieillissement à 75 °C d'une Solution pontante polyhydroxy –chromique Cr/Argile = 10 mmol/g.

| | pH | λ_1 (nm) | λ_2 (nm) |
|-------------|--------------------|------------------|------------------|
| Volume (ml) | Au cours du dosage | | |
| 20 | 2.33 | 401 | 571 |
| 40 | 3.12 | 403 | 572 |
| 60 | 3.82 | 405 | 572 |
| 80 | 4.6 | 406 | 572 |
| 100 | 4.75 | 406 | 573 |
| Temps (h) | Après dosage | | |
| 1 | 2.75 | 406 | 573 |
| 2 | 2.70 | 409 | 575 |
| 4 | 2.68 | 411 | 577 |
| 10 | 2.65 | 414 | 580 |
| 15 | 2.62 | 417 | 584 |
| 24 | 2.5 | 420 | 586 |
| 36 | 2.38 | 422 | 588 |

Le tableau III.1 montre que le temps du vieillissement et la température ont un effet très important sur le déplacement des bandes d'adsorption. Plus le temps est augmenté plus le déplacement des bandes d'adsorption augmente.

Elle varie de 573 nm à 588 nm pour λ_1 et de 406 nm à 422 nm pour λ_2 . À la fin de l'hydrolyse on remarque que les deux longueurs d'ondes restent constantes.

Il nous a semblé intéressant de présenter graphiquement les déplacements des bandes d'adsorption en fonction du temps. La figure III.1 montre la variation de la longueur d'onde au cours du temps.

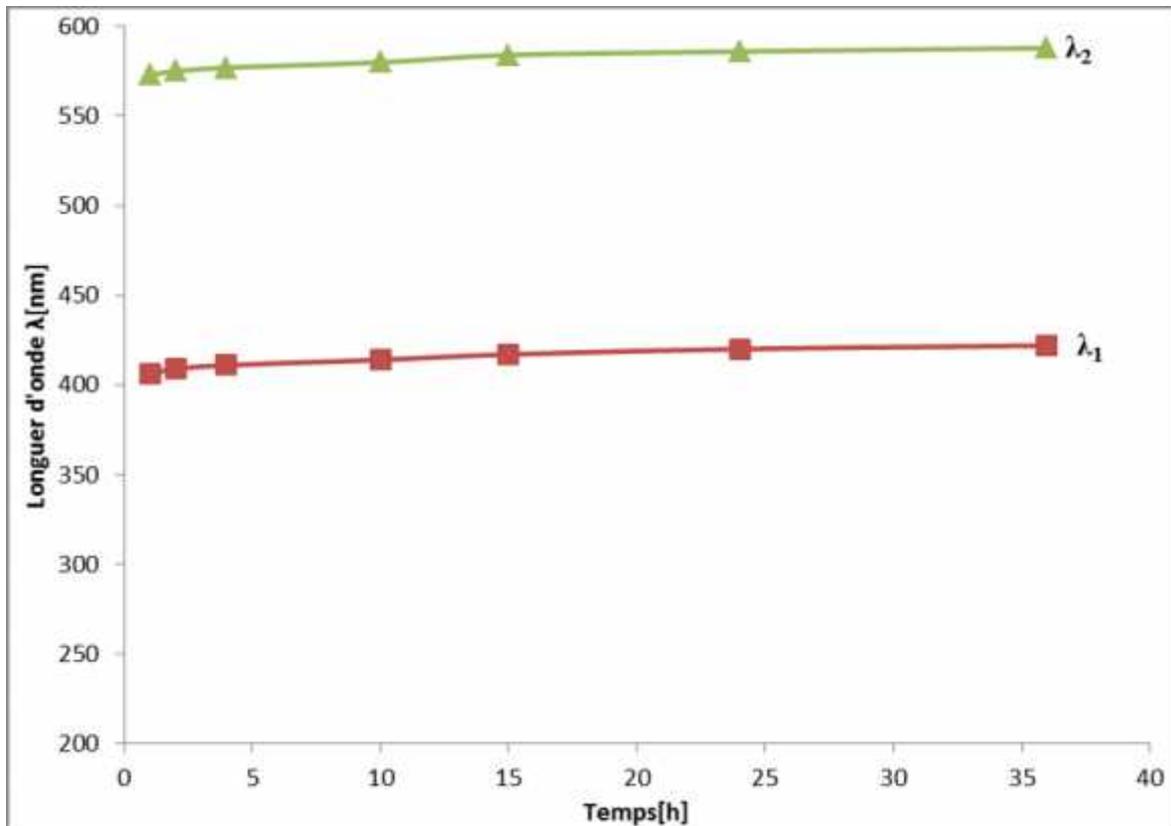


Figure III.1 : la variation de longueur d'onde au cours du temps

La mesure du pH de la solution durant le vieillissement, à cette température, montre une diminution de 4.75 nm à 2.38 nm, puis reste quasi-constant comme le montre la figure III.2.

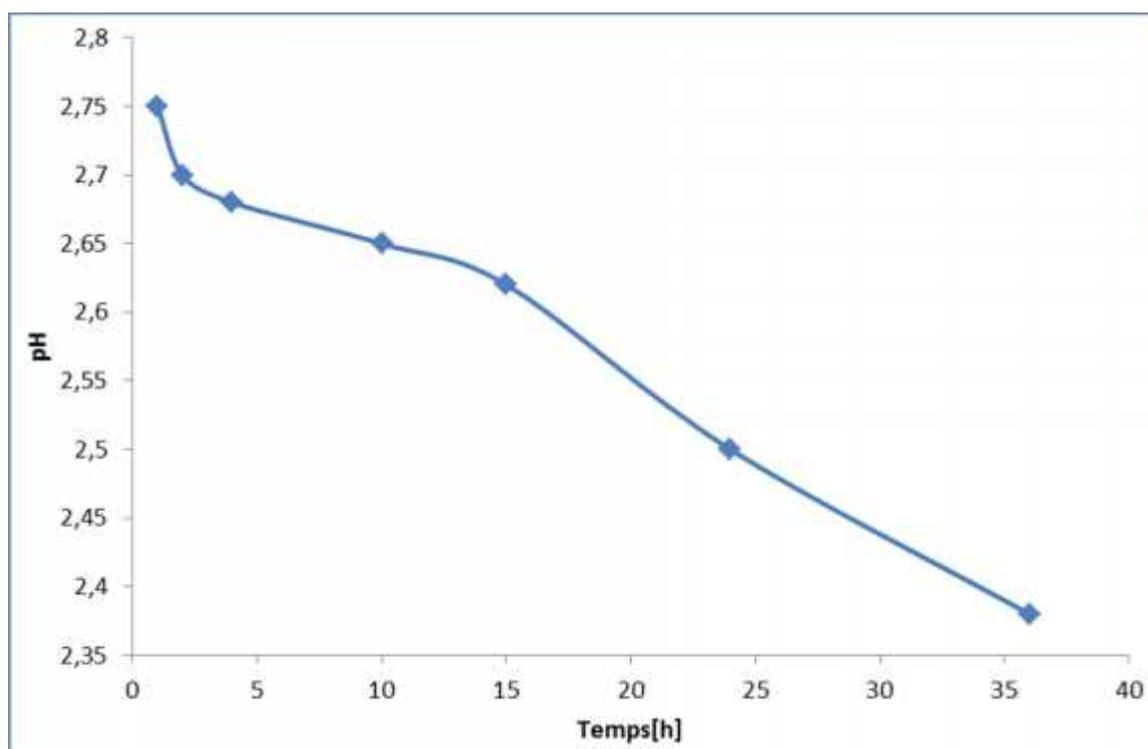


Figure III.2 : la variation de pH au cours du temps.

Plusieurs auteurs, notent la présence de nouvelles espèces plus importantes que le chrome monomère $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$. Ces espèces, mettent en évidence la présence d'un dimère [33-34] de formule brute $[(\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8)]^{4+}$, trimère [34.35] de formule $[(\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9)]^{5+}$ et un tétramère formé par la réaction de deux dimères. Il est présent sous forme ouverte $[(\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{11})]^{6+}$ et/ou fermée de formule $[(\text{Cr}_4(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_{10})]^{5+}$ [36] et d'autres tailles plus grande comme le penta et le hexamère [37] sont aussi observées.

Ces résultats, regroupés par Drlajaca et coll [38], sont présentés par la figure III.3.

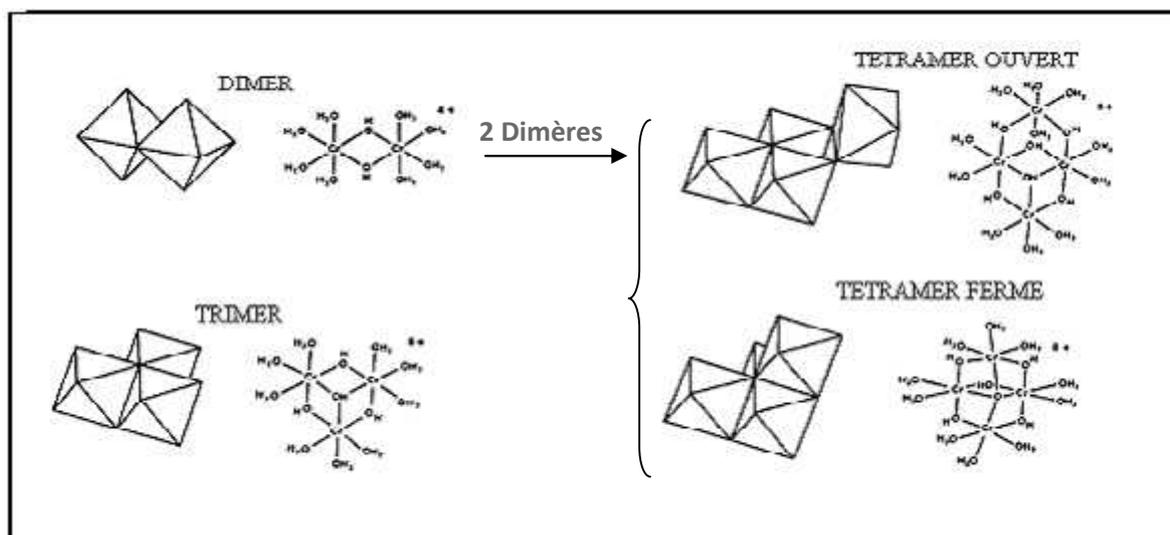
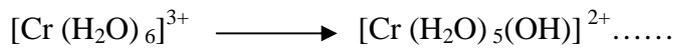


Figure III.3 : Structure des espèces polymériques de chrome (III) (POHC).

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.



Enfin de réaction, des unités oligomériques sont formées [39] 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 [40], qui suit la polymérisation d'un dimère (figure III.4).

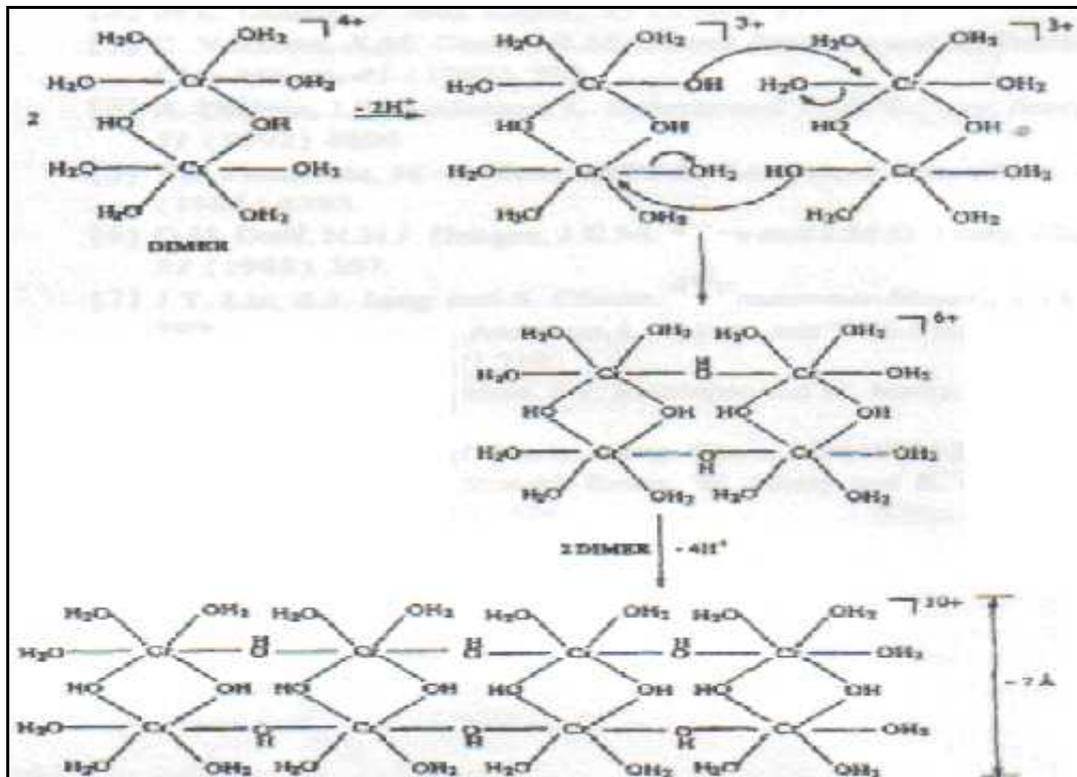


Figure III.4 : Représentation de la réaction de polymérisation d'une unité dimère.

Les molécules d'eau coordonnées sur cette unité (à une dimension de $5 \times 7 \text{ \AA}^2$ 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 7 \AA .

III.4 : 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 très notoire sur le déplacement des bandes d'absorption du chrome dans la solution de chrome-aluminium (Tableau III.2).

Plus le temps est important, plus le déplacement vers les plus grandes longueurs d'ondes est important.

D'autre part, le rapport Cr/Al joue un rôle non négligeable sur le déplacement des bandes. On remarque que plus le rapport est grand plus le déplacement est important.

La présence d'aluminium conduit probablement à la formation d'espèces autres que celles formées dans la solution de chrome simple.

Le tableau III.2 résume les déplacements des bandes d'adsorption pour les différentes valeurs de Cr/Al au cours du temps.

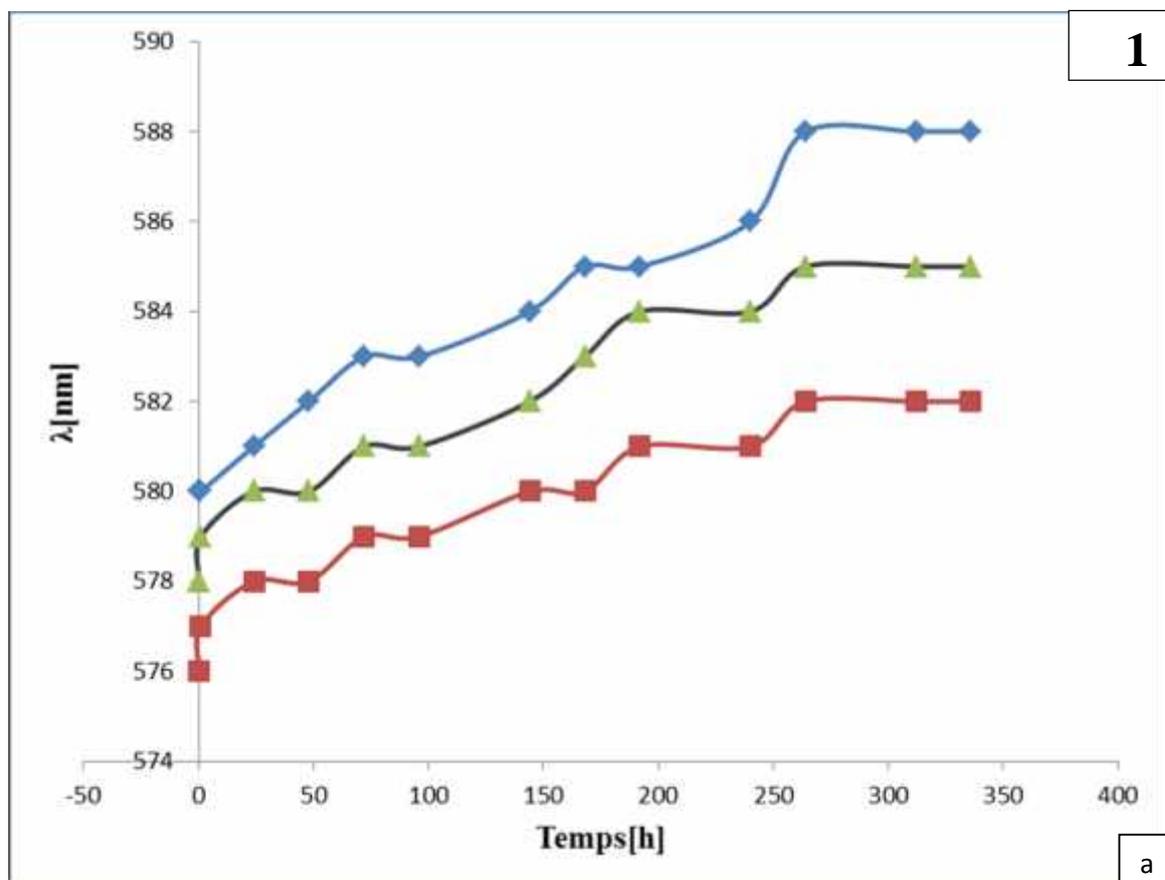
Tableau.III.2 : Déplacement des bandes d'absorption au cours du vieillissement d'une solution pontante polyhydroxy –chromique-aluminique pour différentes valeurs du rapport Cr/Al

| Rapport Cr/Al mmol/mmol | 0.2 | | | 1 | | | 5 | | |
|-------------------------|---------------------------|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| | pH | 1 | 2 | Ph | 1 | 2 | Ph | 1 | 2 |
| Volume (ml) | Au cours de dosage | | | | | | | | |
| 50 | 3.60 | 572 | 407 | 3.34 | 575 | 410 | | | |
| 100 | 4.04 | 575 | 408 | 3.77 | 577 | 411 | 3.36 | 577 | 411 |
| 200 | | | | | | | 3.72 | 579 | 412 |
| Temps (H) | Après dosage | | | | | | | | |
| 0 | 4.27 | 576 | 409 | 4.03 | 578 | 412 | 3.84 | 580 | 412 |
| 1 | 3.92 | 577 | 410 | 4.03 | 579 | 413 | 3.97 | 580 | 413 |
| 24 | 3.60 | 578 | 412 | 4.00 | 580 | 413 | 3.96 | 581 | 414 |
| 48 | 3.40 | 578 | 413 | 3.92 | 580 | 414 | 3.95 | 582 | 414 |
| 72 | 3.33 | 579 | 413 | 3.86 | 581 | 414 | 3.93 | 583 | 415 |
| 96 | 3.10 | 579 | 414 | 3.80 | 581 | 415 | 3.92 | 583 | 416 |
| 144 | 3.00 | 580 | 415 | 3.77 | 582 | 416 | 3.90 | 584 | 416 |
| 168 | 2.90 | 580 | 415 | 3.70 | 583 | 417 | 3.89 | 585 | 417 |
| 192 | 2.88 | 580 | 416 | 3.67 | 584 | 418 | 3.88 | 585 | 418 |
| 240 | 2.87 | 581 | 416 | 3.51 | 584 | 418 | 3.85 | 586 | 418 |
| 264 | 2.85 | 582 | 416 | 3.47 | 585 | 419 | 3.82 | 588 | 419 |
| 312 | 2.84 | 582 | 416 | 3.42 | 585 | 419 | 3.81 | 588 | 422 |
| 336 | 2.83 | 582 | 416 | 3.39 | 585 | 419 | 3.79 | 588 | 422 |

D'après le Tableau III.2 on remarque que :

- La variation des longueurs de la solution polymérique varie légèrement pour les différents rapports Cr/Al. Le déplacement débute à partir de 572, 575 et 577 pour λ_1 et à 407, 410, 411 pour λ_2 respectivement avec le rapport Cr /Al = 0.2, 1 et 5 mmole/mmole.

- Plus le temps de vieillissement est élevé plus la variation des longueurs d'ondes est augmenté pour les différents rapports Cr/Al.
- La présence de l'aluminium conduit à un ralentissement notable de la polymérisation du chrome. En effet, pour les solutions intercalantes simples, en absence d'aluminium la polymérisation du chrome est réalisée au bout de 36 heures, alors que pour les solutions mixtes, cette dernière nécessite 336 heures.
- Pour les rapports Cr / Al < 1 les longueurs d'ondes sont moins importantes que celles de la solution polymérique simple ($\lambda_1 = 588$ nm, $\lambda_2 = 422$ nm pour la solution simple et $\lambda_1 = 582$ nm, $\lambda_2 = 416$ nm pour la solution mixte). Cette faible variation est due à la présence d'une quantité importante d'aluminium.
- Pour les rapports Cr / Al ≥ 1 les longueurs d'ondes sont proches de celle de la solution polymérique simple ($\lambda_1 = 588$ nm, $\lambda_2 = 422$ nm pour la solution simple et $\lambda_1 = 586$ nm, $\lambda_2 = 420$ nm pour la solution mixte). Ici le chrome se comporte de la même manière que pour les systèmes où l'aluminium est faible et même absent.



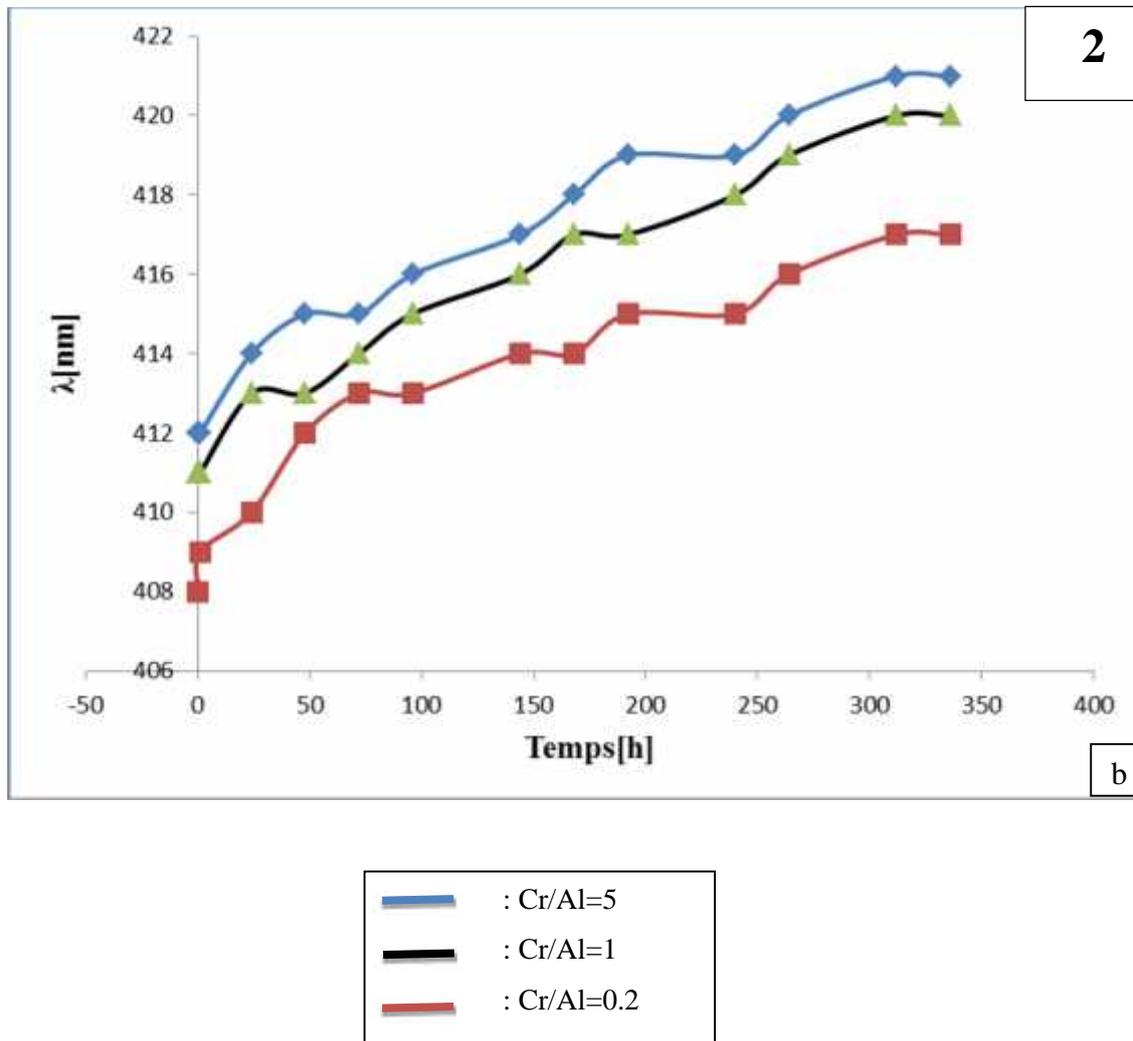


Figure III.5. Représentation graphique des bandes d'absorptions en fonction du temps d'une solution pontante Cr/Al.

- (a) λ_1 : 1^{er} longueur d'onde
 (b) λ_2 : 2^{eme} longueur d'onde

La figure III.5 montre une légère augmentation des longueurs d'onde au cours du temps pour chaque rapport Cr/Al. On observe aussi que la longueur d'onde est restée stable à partir des dixièmes jours pour tous les rapports telle que Cr/Al=0.2 ($\lambda_1=582$ et $\lambda_2=416$),

Cr/Al=1 ($\lambda_1=585$ et $\lambda_2=419$), Cr/Al=5 ($\lambda_1=588$ et $\lambda_2=422$).

Nous pouvons remarquer, aussi que (figure III.6) le pH a peu varié (presque constant) et reste dans le domaine des valeurs acides.

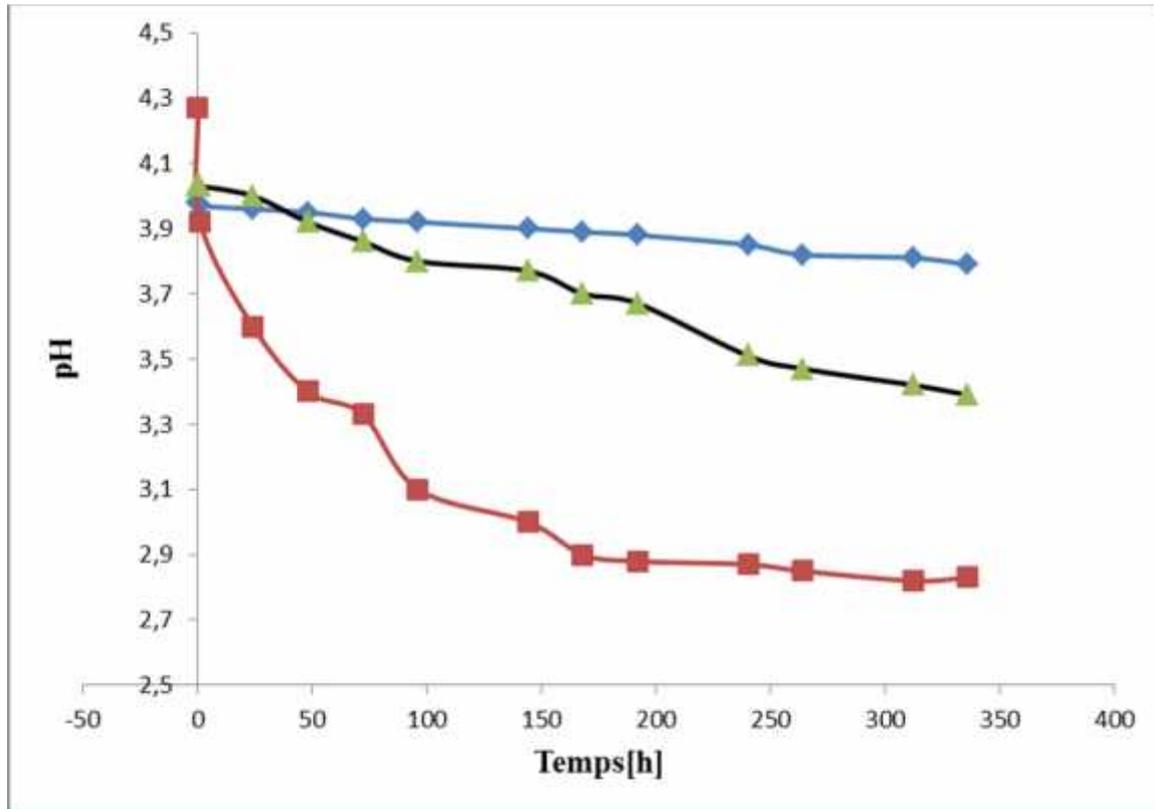
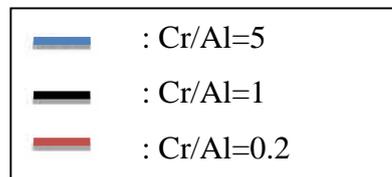


Figure III.6 : Variation de pH au cours de temps de vieillissement



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

Cette remarque est valable pour tous les échantillons étudiés.

L'acidité est particulièrement élevée pour les échantillons ou les rapports Cr/Al varient de 0.2 à 1.

III.5 : Etude cinétique de la réaction de polymérisation de l'agent pontant au chrome:

L'analyse spectrophotométrie d'absorption UV -Visible est une technique utilisée pour différente étude cinétique en phase liquide. Elle nous permet, dans plusieurs cas de suivre la réaction in situ sans pour autant la perturber.

La loi de Beer -Lambert permet de relier l'absorbance mesurée à une longueur d'onde aux concentrations. Si une seule espèce du mélange réactionnel absorbe :

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon \cdot C \cdot l$$

I_0 et I sont les intensités lumineuses incidentes et transmises, respectivement ;

l est le trajet optique (habituellement en cm);

ϵ est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce considérée à la longueur d'onde habituellement exprimée en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$.

*Etudes cinétiques:

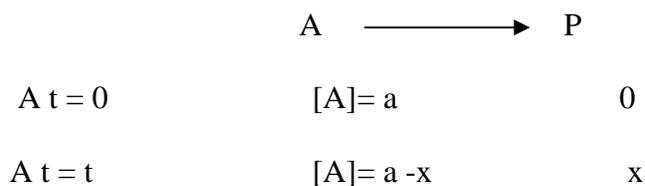
Il nous a semblé intéressant de faire une étude cinétique de l'hydrolyse du Cr. L'ordre de la réaction est déterminé graphiquement. Trois ordres de vitesse sont passés en revue, à savoir l'ordre égal à 1, 2 et 3.

III.5.1. Etudes cinétiques pour la solution polymérique simple:

- **Réaction d'ordre 1:**

Un seul réactif intervient dans la détermination de la vitesse

Considération la réaction générale:



Caractérisé par une loi de vitesse différentielle de la forme

$$- \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (1)$$

C'est une réaction de premier ordre puisque la vitesse est directement proportionnelle à $[A]$ et ne dépend que de $[A]$. L'équation (1) peut s'écrire

$$- \frac{d[A]}{[A]} = k dt.$$

L'intégration de cette équation donne:

$$\ln [A] = -kt + \ln [A_0].$$

Ou

$$\ln[A]/[A_0] = -kt.$$

Pour savoir que la réaction : $A \longrightarrow P$ est d'ordre 1, il nous suffit de représenter graphiquement la variation de $\ln [A]$ en fonction du temps, à partir de données expérimentales; si la courbe obtenue est droite, nous en déduisons que la réaction est d'ordre 1.

De plus, en déterminant graphiquement la pente de cette droite, nous obtenons aisément la Constante de vitesse selon la figure III.7.

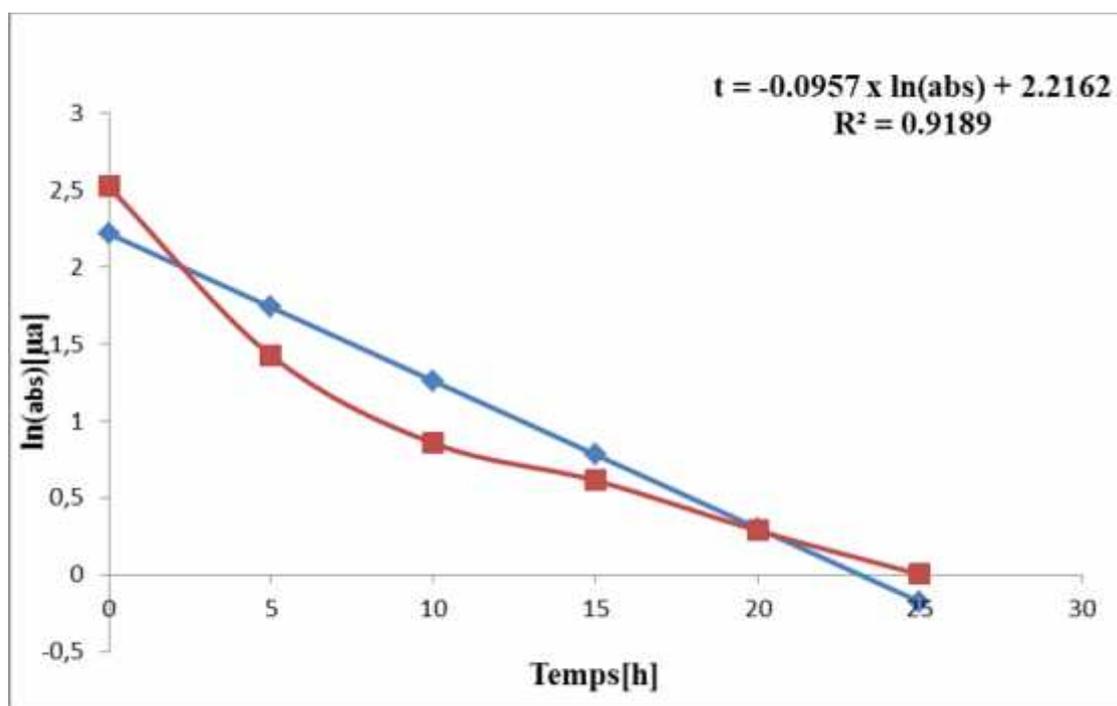


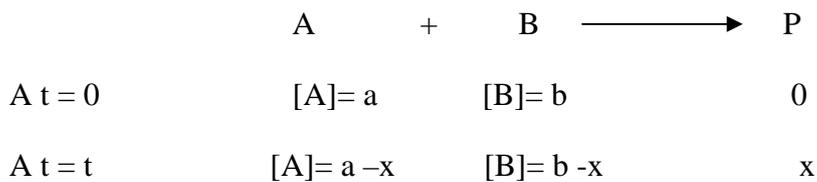
Figure III.7: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 1.

Dans cette figure nous avons porté le logarithme naturel $\ln \text{abs}$ (absorbance maximale), qui est proportionnelle à la concentration (loi de Beer-Lambert), en fonction de temps.

Le facteur de réponse R^2 est proche de 1 et est satisfaisant (0.918).

● **Réaction d'ordre 2:**

Soit la réaction :



Nous savons que $V = k [\text{A}] [\text{B}] = -d[\text{A}] / dt = -d[\text{B}] / dt$

$$V = k [\text{A}] [\text{B}].$$

$$-d[\text{A}] / dt = k [\text{A}] [\text{B}].$$

Dans notre cas on considère à une réaction de type:



Admettant une expression de vitesse de la forme:

$$-d[\text{A}] / dt = k [\text{A}]^2 \quad (2)$$

Cette réaction est donc du deuxième ordre. En écrivant l'expression (2) sous la forme:

$$-d[\text{A}] / [\text{A}]^2 = k dt$$

L'intégration de cette équation donne:

$$1/[\text{A}] - 1/[\text{A}_0] = kt$$

Ou:

$$1/[\text{A}] = kt + 1/[\text{A}_0]$$

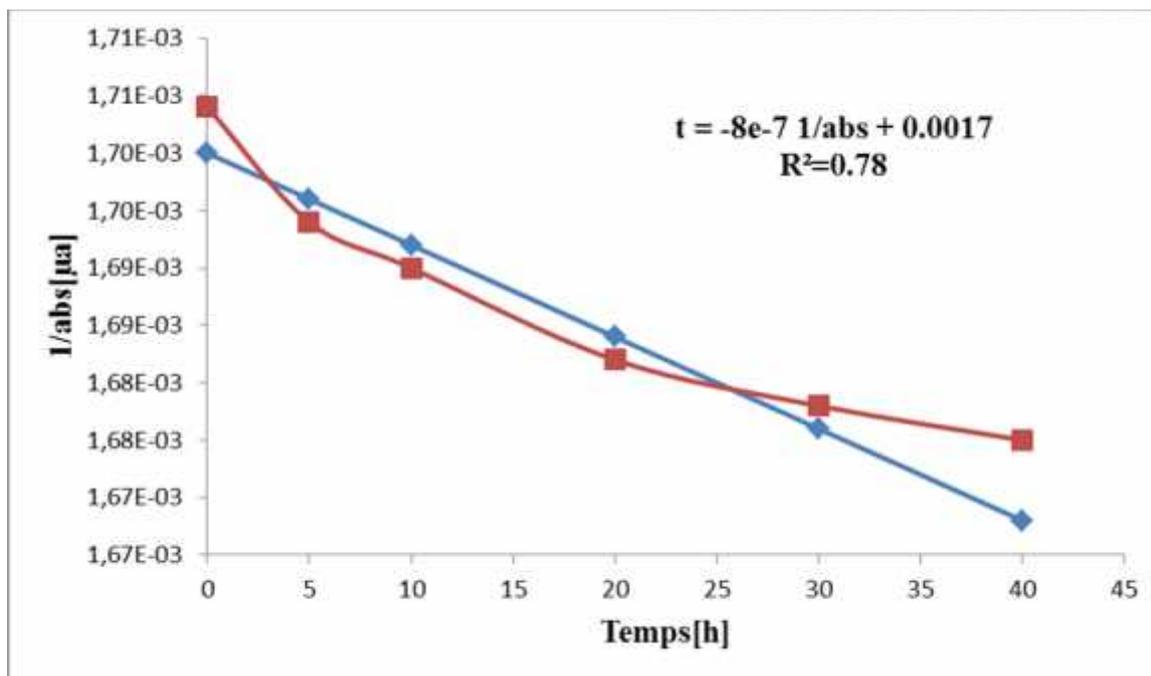


Figure III.8: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 2.

L'inverse de l'absorbance maximale \mathbf{abs}_{\max} est donc proportionnel au temps, qui se traduit graphiquement par la droite représentée sur la figure III.8 de pente k_2 (constante de vitesse) $\text{nm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Le facteur de réponse R^2 égale à 0,78

Réaction

Dans notre cas les concentrations en A, B et C sont égales, l'expression de la vitesse de la réaction du troisième ordre et se ramène à l'équation :

$$-d[A]/dt = k[A]^3.$$

L'intégration donne de cette expression donne la relation:

$$1/[A]^2 = 2kt + 1/[A_0]^2.$$

Dans notre cas la concentration est proportionnelle à l'absorbance.

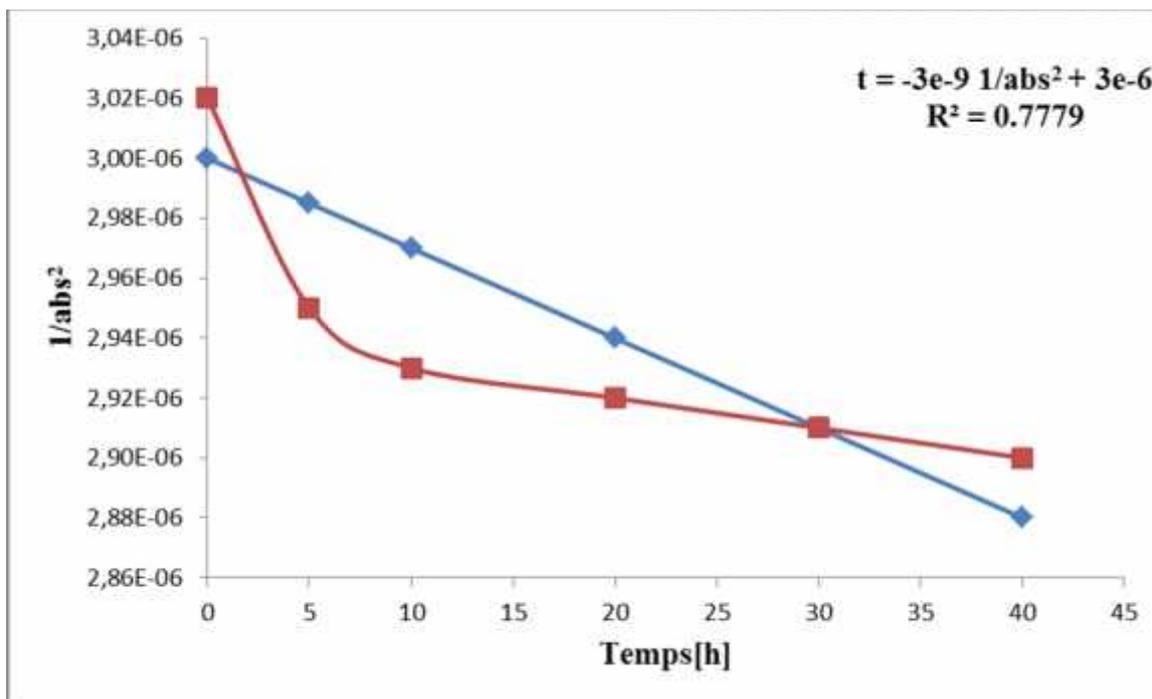


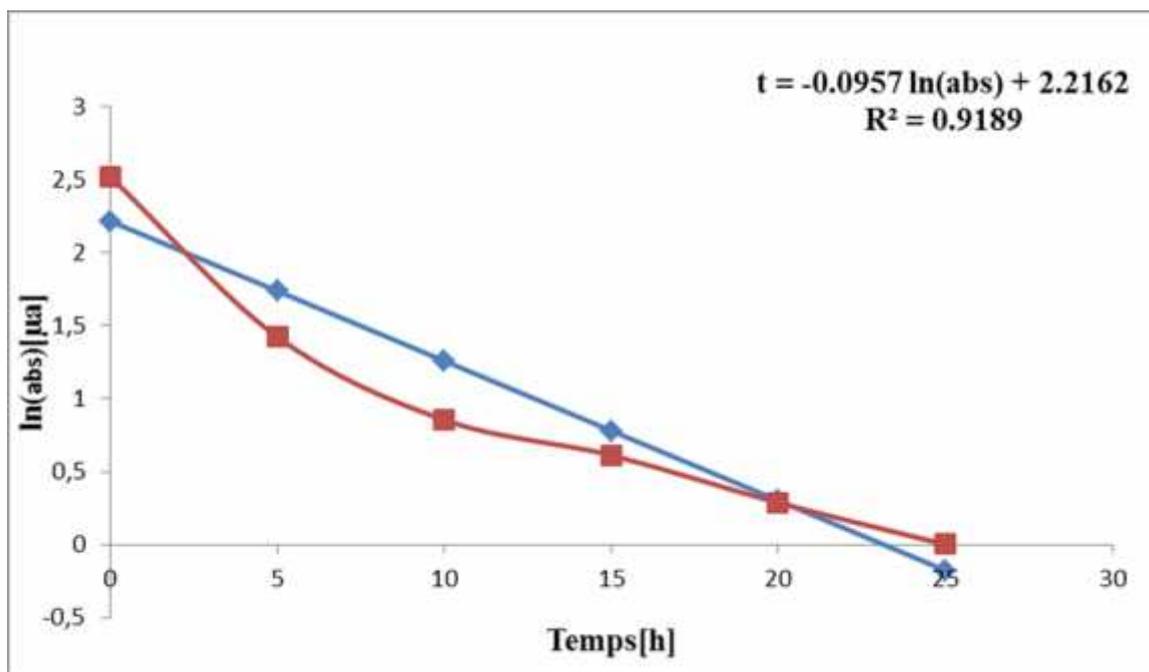
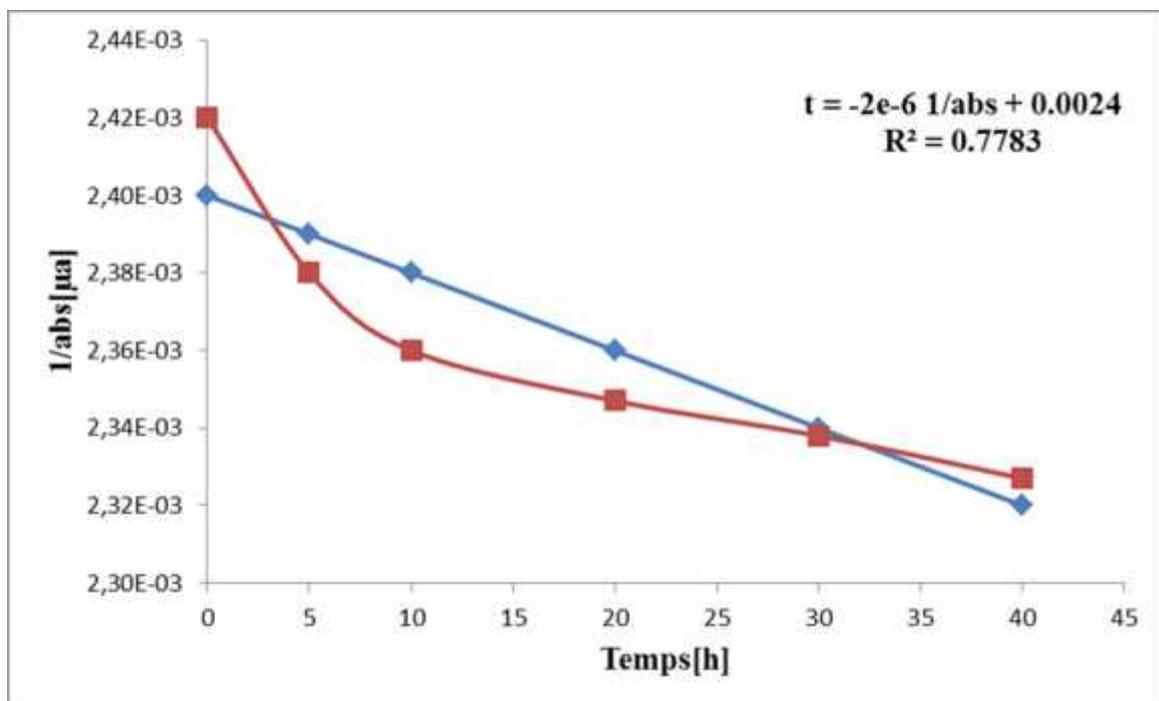
Figure III.9: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 3.

En représentant sur la figure III.9 le carré de l'absorbance $1/abs^2$ en fonction du temps, nous obtiendrons une droite avec une pente égale à $2k$. Le coefficient de réponse R^2 égale à 0,7779. Ces résultats ne sont pas bons.

Remarque:

Les résultats de cette étude cinétique montrent que la réaction est plutôt d'ordre 1.

Le même travail est entrepris pour la deuxième absorbance abs_2 , à savoir la vérification des ordres de la réaction.

Réaction d'ordre 1:Figure III.10: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre1 pour abs_2 .**Réaction d'ordre 2:**Figure III.11 : Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 2 pour abs_2 .

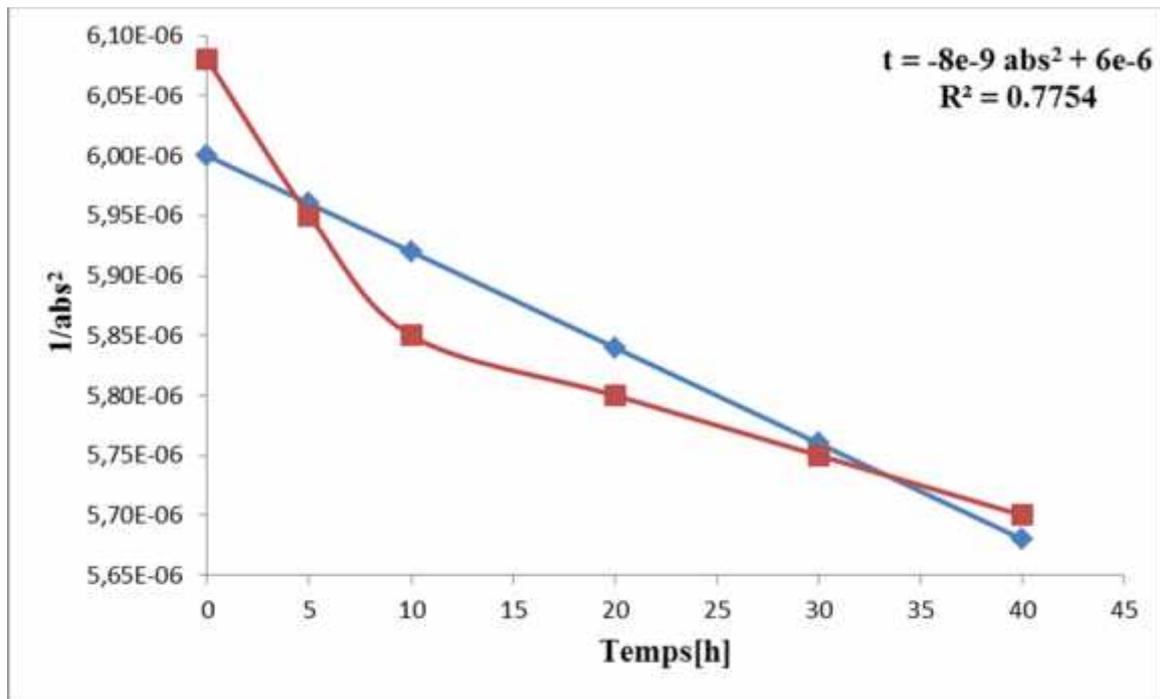
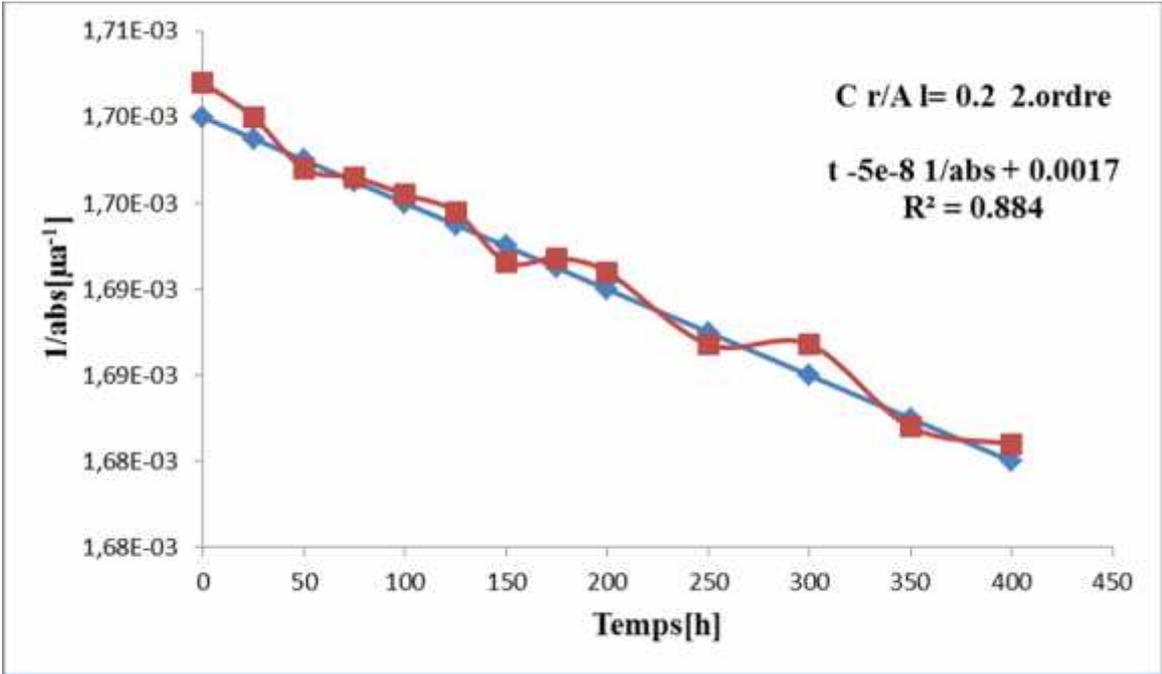
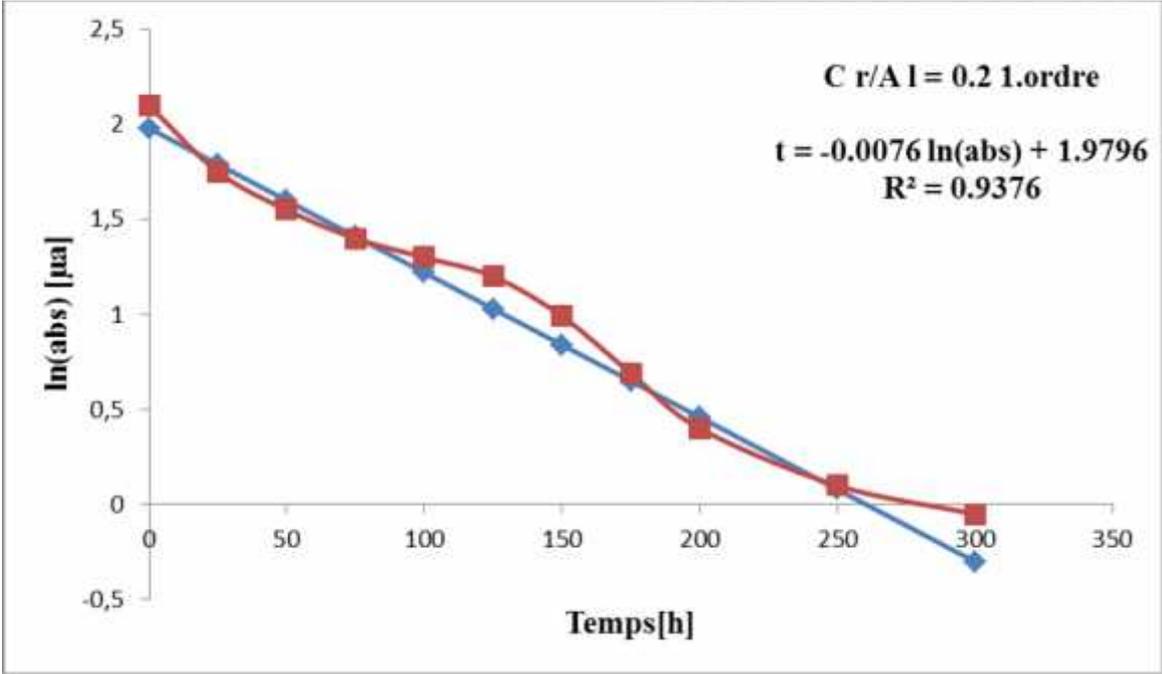
Réaction d'ordre 3:

Figure III.12: Représentation graphique de l'étude cinétique de la réaction d'ordre 3 pour abs_2 .

Les graphes III.10, III.11, III.12 sont montrés que la réaction est d'ordre 1 car le coefficient de corrélation R^2 égale 0,9189.

III.5.2 Etude cinétique pour la solution polymérique mixte :

Dans la figure III.13 on représente la longueur d'onde en fonction du temps pour le rapport $Cr/Al = 0.2$ mmol/mmol.



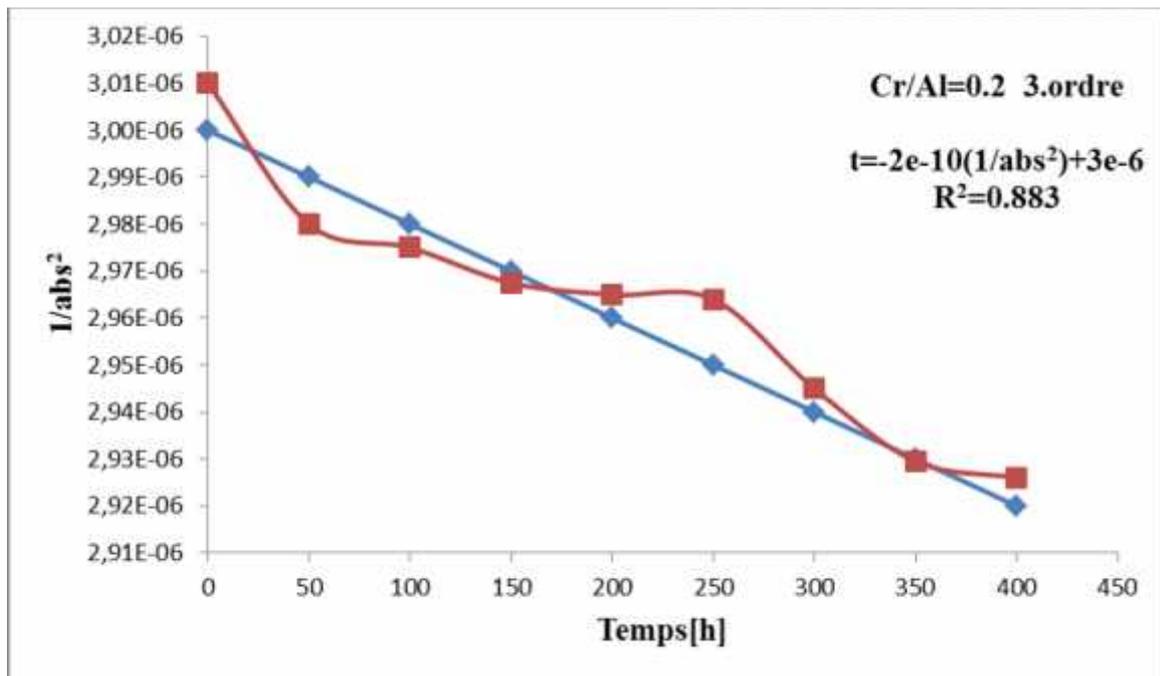


Figure.III.13 Représentation graphique de l'étude cinétique de la solution polymérique mixte pour le rapport Cr/Al=0.2.

Le coefficient de réponse R^2 est presque égal à 1 pour le rapport Cr/Al et donc la réaction est d'ordre 1.

Donc on peut conclure que :

- l'étude cinétique montre que les réactions de polymérisation sont d'ordre 1.

III.6 : La diffraction des rayons X :

Cette technique permet de mettre en évidence les différentes transformations que subissent la montmorillonite, en l'occurrence, l'espacement basal.

III.6.1 La purification de l'argile:

Le spectre DRX d'une bentonite, à l'état brute (figure III.14), montre une distance basale de 15.21 Å. 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 les travaux de L.Benatallah [31].

Lorsque cette bentonite subit une purification (figure III.14), qui conduit à l'élimination de ces impuretés et l'homoionisation sodique, la distance basale diminue jusqu'à 12Å environ.

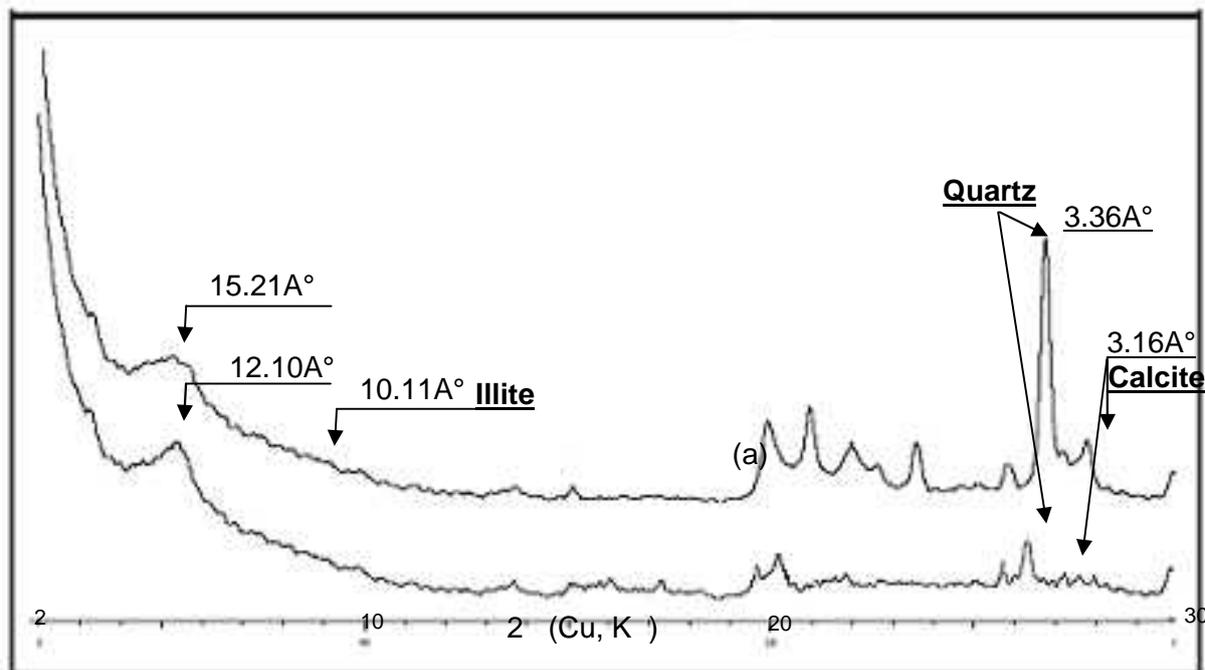


Figure III.14: Spectre DRX de la bentonite

a) argile brute.

b) argile purifiée.

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

III.6.2. Effet du rapport :

L'argile pontée préparée à base de polycations de chrome et de chrome-aluminium donne des distances basales importantes. Ces distances sont influencées directement par les rapports étudiés (le rapport de Cr/Argile mmol/g et le rapport de Cr/Al mmol/mmol).

III.6.2.1 Effet du rapport Cr/argile :

Les spectres DRX (figure III.15) présentent les échantillons de la montmorillonite pontée au chrome seul dans les conditions suivantes :

- $\text{CO}_3^{-2}/\text{Cr}^{+3} = 2 \text{ meq/mmol}$ et $\text{Cr/argile} = 5, 10 \text{ et } 20 \text{ mmol/g}$.
- Température de calcination 300°C .

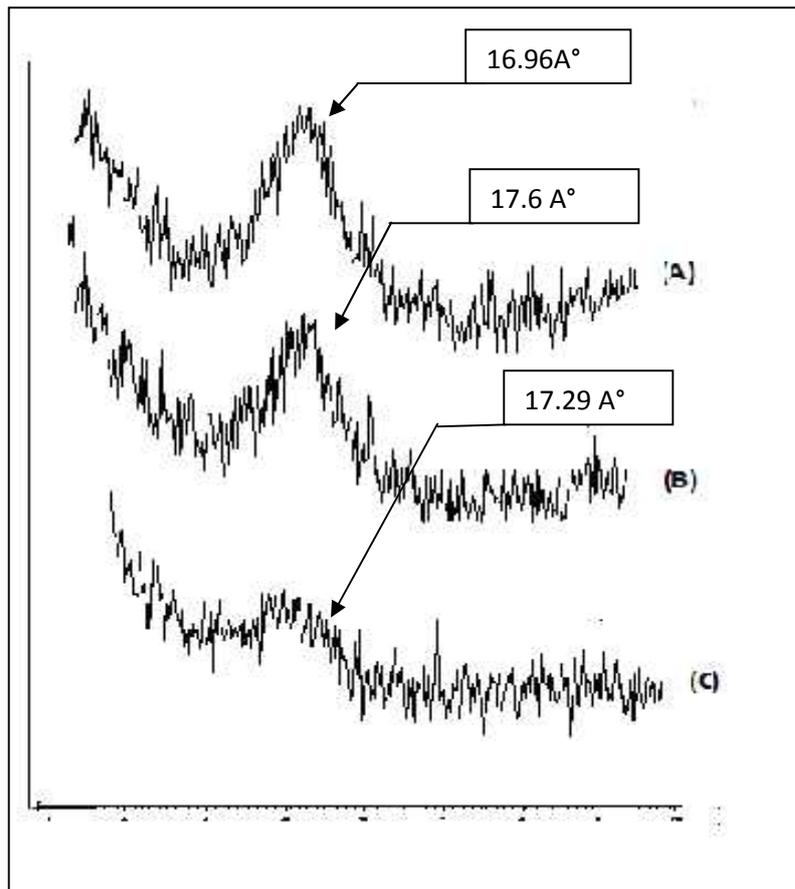


Figure III.15 : (A, B, C) Spectres DRX des échantillons pontés au chrome.

(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 III.3.

Tableau III.3 : Effet du rapport Cr / Argile sur la distance basale.

| Cr/ Argile (mmol/g) | d_{001} (Å) |
|---------------------|---------------|
| 5 | 16,96 |
| 10 | 17,60 |
| 20 | 17,29 |

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 purifiée de 12 à 17 Å environ. Cette élévation est marquée dans le même sens du rapport Cr/Argile, avec une très légère augmentation dans le cas Cr/ Argile=5 et Cr/ Argile=10.

III.6.2.2. Effet du rapport Cr/Al :

Les spectres DRX, présentés dans la figure III.16 des échantillons des argiles intercalées au chrome-aluminium, sont préparés selon les conditions optimisées par Zhao et al [41]:

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

(Cr+Al) /argile de 10mmol/g

Ces échantillons sont Calcinés à 300°C

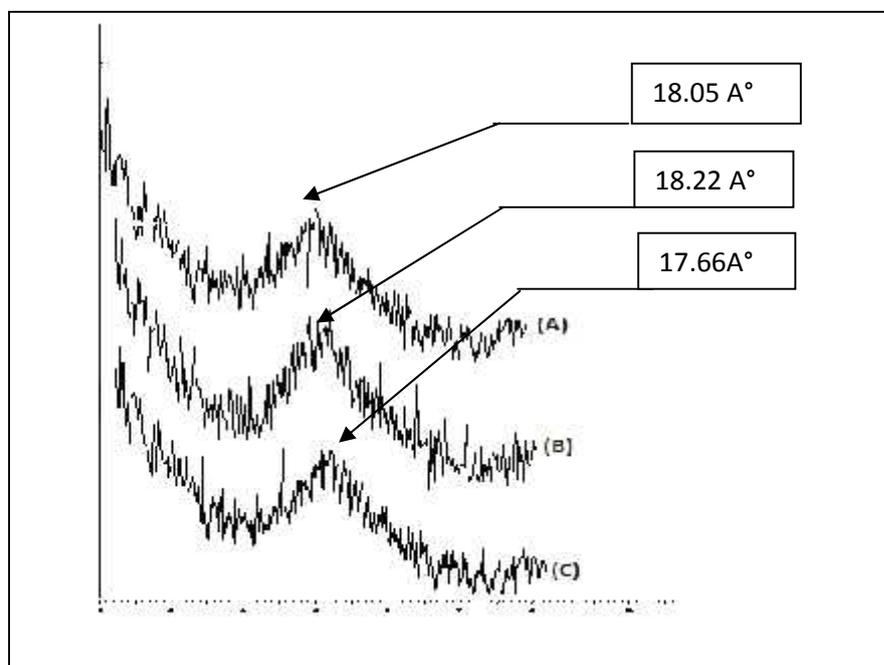


Figure III.16 : (a, b, c) Spectres DRX des échantillons pontés au chrome-aluminium.

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

(b)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 0.6 mmol/mmol.

(c)-MMP-Cr-Al, Cr/Al= 1mmol/mmol.

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

Tableau III.4 : Effet du rapport (Cr + Al) / Argile sur la distance basale.

| Cr /Al (mmol/mmol) | d_{001} (Å) |
|--------------------|---------------|
| 0.0 | 18.05 |
| 0.6 | 18.22 |
| 1 | 17.66 |

Selon le tableau III.4, on remarque que l'introduction mixte du chrome-aluminium, permet l'écartement des feuillets de l'argile entre 17 et 18 Å.

Ces résultats confirment qu'un bon pontage a eu lieu. Il conduit à l'augmentation de l'espace interfoliaire, comparé au pontage simple [41]. Cette augmentation suggère que les polymères mixtes sont de plus grande taille, que ceux formés par le chrome simple.

La distance basale de la montmorillonite intercalée par l'aluminium (Cr/Al=0.0) est de 18.05 Å.

Ce résultat est similaire à celui obtenu par Canizares et coll. Qui ont conclu que l'espèce formée est un polymère d'une taille comparable à celle de Keggin.

Lorsque le rapport Cr/Al = 0.6, la distance basale reste dans le même ordre que celui de MMP-Al.

Dans ce cas la somme des atomes dans le mélange de chrome-aluminium est proche de celui de l'aluminium seul [41]. Par conséquent, les polymères formés ont la même taille que celle de l'aluminium.

La distance basale de Cr/Al=1 est de l'ordre de 17 Å.

Pour ce rapport la somme des atomes de (Cr + Al) dans le mélange est proche de celle de la MMT pontée au chrome seul, mais la distance basale est plus grand que celle de la MMT pontée à l'Al seul [24,25]. Ainsi, la structure Keggin est transformée en présence d'un excès de chrome et des ponts mixtes sont formés [2].

III.7. Mesure texturale :

Les surfaces spécifiques de l'argile pontée par des polycations simples Cr ou mixtes Cr/Al, sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 °K

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Surfaces spécifiques des matériaux argileux pontés préparés

| information échantillon | S _{BET} m ² /g | S _{μp} m ² /g | S _{ext} m ² /g | S _{μp} /S _{BET} (%) | V _p cm ³ /g | V _{μp} cm ³ /g | V _{μp} /V _p (%) | D _{Mp} Å |
|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|--|----------------------|
| MMP. Cr.10 | 221.4 | 170.7 | 50.6 | 77.1 | 0.150 | 0.078 | 52.3 | 27.0 |
| MMP.Al.Cr.0.2 | 102.7 | <u>29.7</u> | 72.9 | <u>30.0</u> | 0.167 | 0.013 | <u>07.9</u> | 64.9 |
| MMP.Al.Cr.1.0 | 174.3 | 136.1 | 38.2 | 78.1 | 0.108 | 0.062 | 57.5 | 24.9 |
| MMP.Al.Cr.5.0 | 150.7 | 104.3 | 46.4 | 69.2 | 0.095 | 0.047 | 49.7 | 25.2 |
| Mont-Na | 51.2 | 28.9 | 22.3 | 56.4 | 0.075 | 0.015 | 19.8 | 59.3 |

III.8. Spectroscopie infrarouge:

Cette technique va nous permettre d'obtenir et de 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 présenté à la figure III.17:

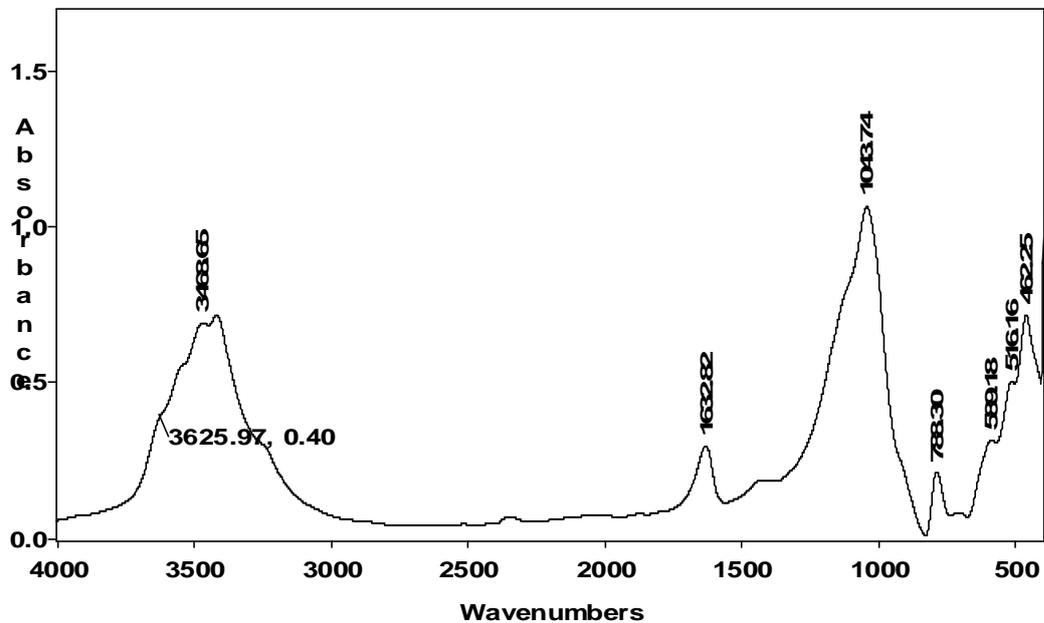
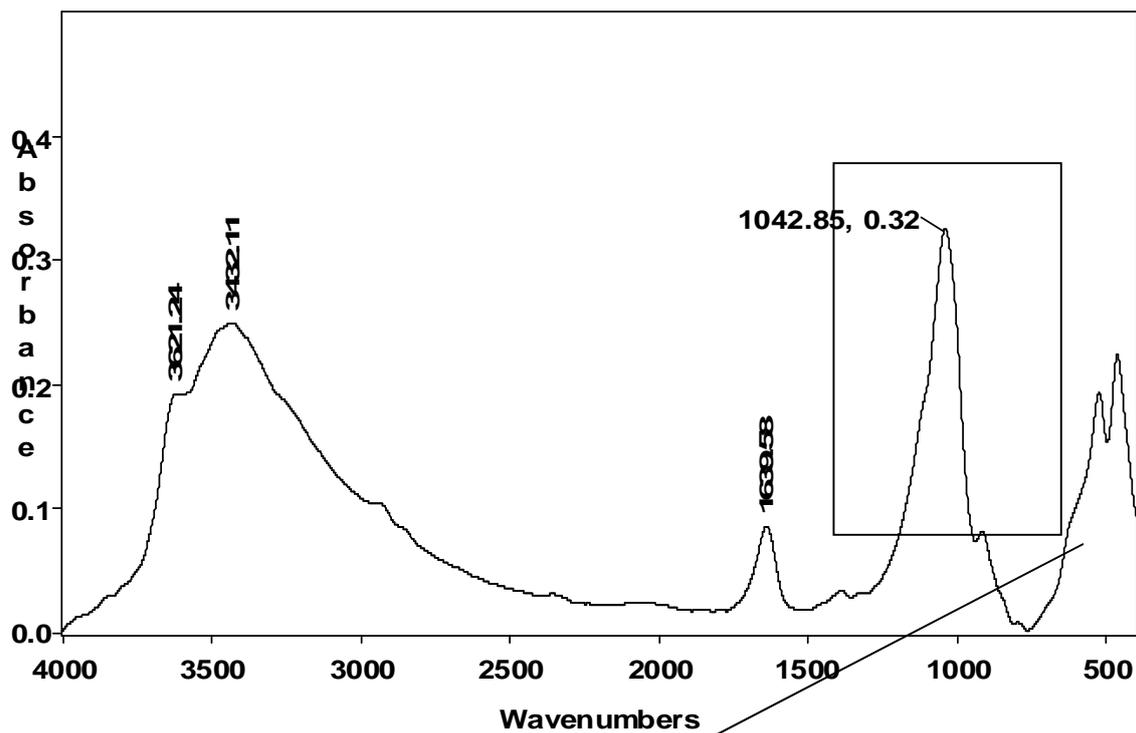


Figure III.17. Spectre IR-IRTF de l'argile brute

L'analyse de ce spectre montre la présence d'une bande d'absorption faible à 589 cm⁻¹ et une deuxième bande à 788 cm⁻¹ due à l'allongement du silicium présent dans le quartz [42]. Elle disparaît après la purification de l'argile.



Spéctre agrandi

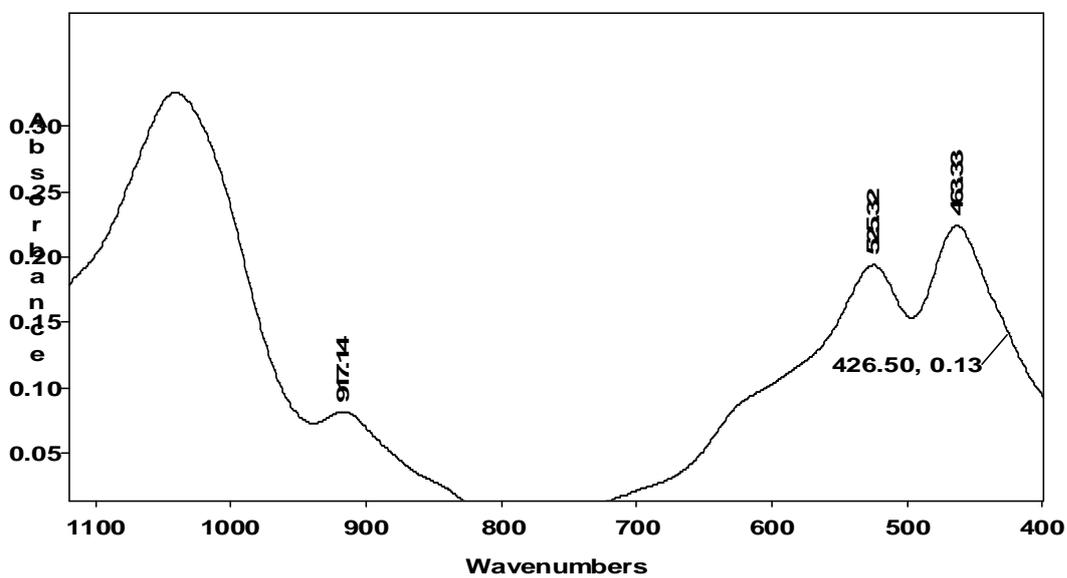


Figure III.18: Spéctre-IRTF de l'argile purifiée

D'après la figure III.18, une bande intense à 1042 cm^{-1} attribuée au Si-O structural de la montmorillonite, les bandes situées à 525 , 463 et 426 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-OMg et Si-O-Fe respectivement [43]. Une bande d'absorption caractérisant les molécules d'eau adsorbée entre les feuillets d'argile située à 1640 cm^{-1} , correspond à la vibration de déformation du groupement OH [44]. Une bande intense située entre 3200 et 3800 cm^{-1} . L'allure de cette bande fait apparaître deux épaulements à 3447 et à 3630 cm^{-1} qui caractérisent la montmorillonite et qui correspondent aux vibrations d'élongation du groupement OH de l'eau interfoliaire et la couche octaédrique respectivement [44].

Une bande présente à 915 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation du groupement OH de l'unité octaédrique (Al-OH-Al) qui caractérise les sméctites octaédriques. Cette bande disparaît après la calcination [45].

La bande Si-O de 1042 cm^{-1} est déplacée après le pontage par le chrome vers 1045 cm^{-1} après la calcination.

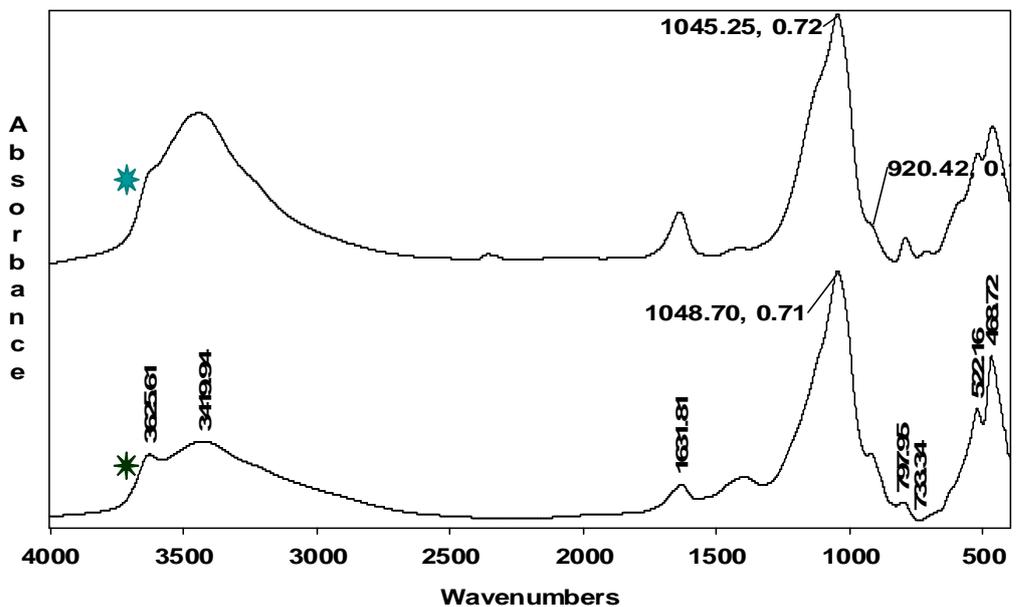


Figure III.19 : Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome

★ Avant la calcination.

★ Après la calcination.

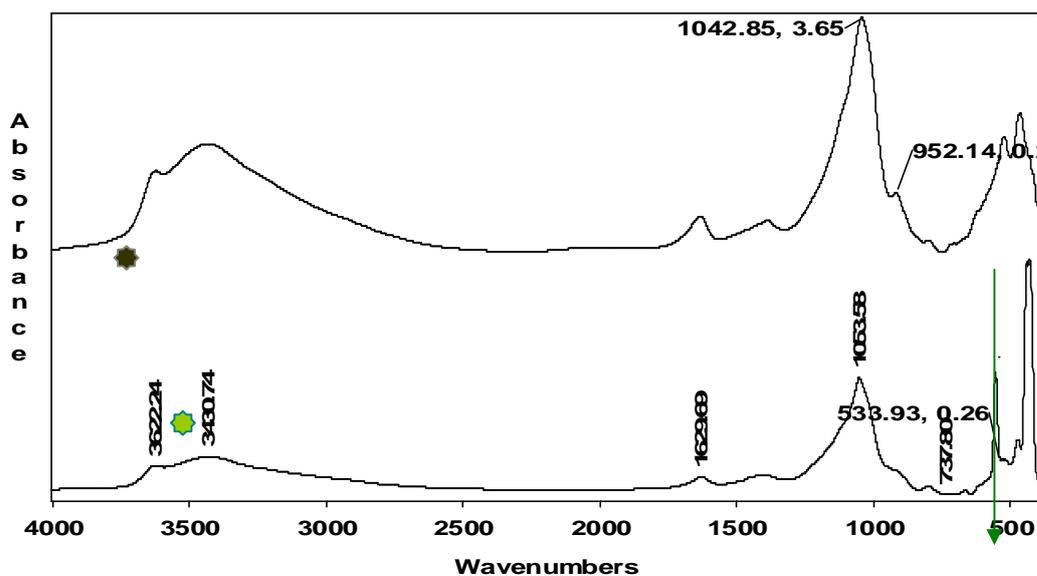


Figure III.20. Spectre IRTF de l'argile pontée au chrome-aluminium

- ★ Avant la calcination.
- ★ Après la calcination.

La bande Si-O de 1042 cm^{-1} est déplacée après pontage simple vers 1045 cm^{-1} (figure III.19) et après le pontage par l'aluminium au mixte vers 1053 cm^{-1} (figure III.20) ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétraédrique.

Dans les spectres des argiles pontées au chrome-aluminium, et comme représenté dans la figure III.20 on observe un développement de deux nouvelles bandes, l'une située à 737 cm^{-1} et l'autre à l'environ 533 cm^{-1} . Qui sont essentiellement due au remplacement de l'aluminium par le chrome dans quelques sites de la structure Keggin[46].

- Spectre IR de l'argile ponté à l'aluminium après la calcination:

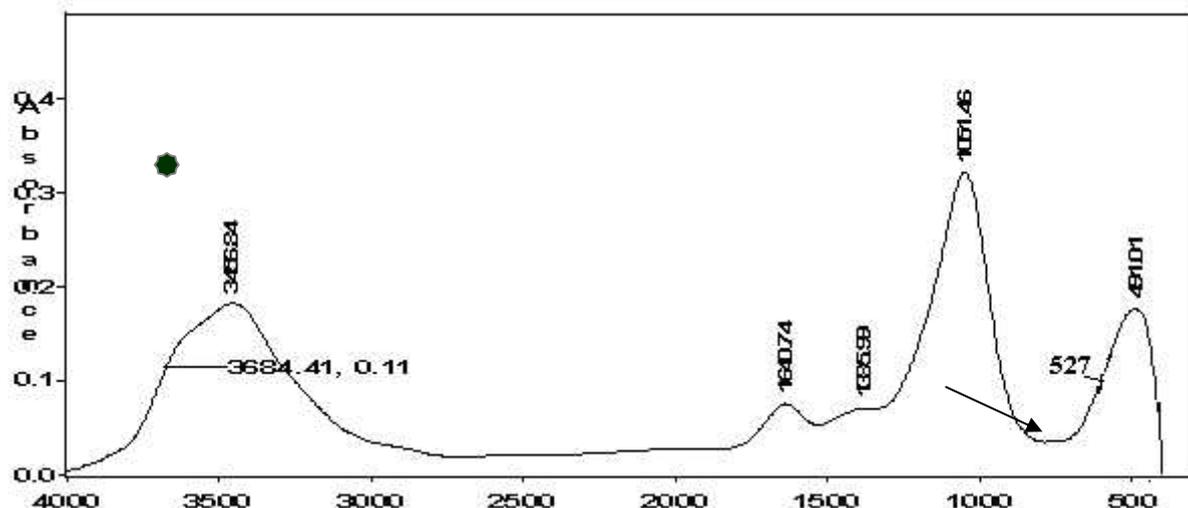


Figure III.21. Spectre IR-IRTF de l'argile pontée à l'aluminium

La bande Si-O de 1042 cm^{-1} est déplacée après le pontage par l'aluminium vers 1051 cm^{-1} . Ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers sur la couche tétraédrique (Figure III.21).

III.9. Tests catalytiques :

Nous avons soumis à des tests catalytiques, les différents catalyseurs obtenus dans la réaction d'hydrogénation oxydative du 1-phenyl -1-propanol.

III.9.1. Conduite de la réaction :

Une quantité de l'argile équivalente 1/20 de l'alcool est mis dans le réacteur, à un volume 1-phenyl -1-propanol équivalent à 14mmol (Figure III.22). Ce mélange est mis à une température ambiante, sous agitation magnétique continue et subit un barbotage pendant vingt à trente minute, sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique.

Après cette période, l'oxydant H_2O_2 est ajouté au mélange précédent en excès (quatre équivalents). Puis le solvant (CH_2Cl_2) et le standard interne (octane) sont ajoutés au mélange. Le mélange réactionnel est gardé à température ambiante sous une atmosphère inerte pendant le temps de la réaction (24h), à la fin de la réaction une filtration est réalisée pour récupérer le filtrat.

Les produits compris dans ce filtrat sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse (type GC/FID).

Les catalyseurs, simples et mixtes sont testés selon les rapports suivants:

Cr/Argile pour les catalyseurs simples.

Cr/Al pour les catalyseurs mixtes.

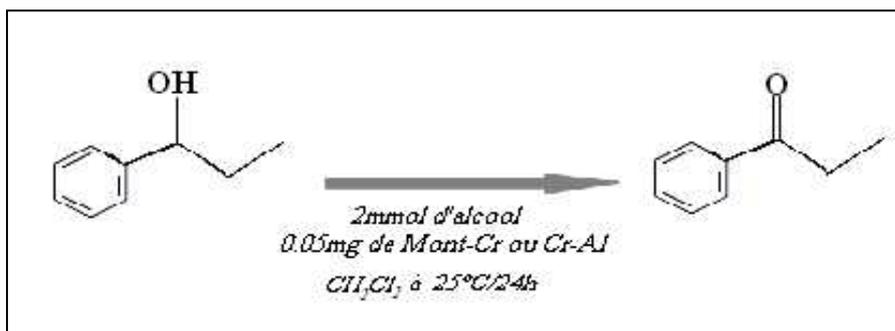
La réaction:

Figure III.22 : Schéma représente la réaction d'hydrogénation oxydative de 1-phényl -1- propanol.

Discussions:

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

*a. l'effet de rapport Cr/argile :

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

À la fin des réactions, la conversion de différents échantillons sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Effet du rapport Cr/argile sur la conversion de 1-phényl-1- propanol

| Echantillon (mmol/mmo) | Conversion % | Sélectivité en cétone % |
|---------------------------|-----------------|-------------------------------|
| MMP-Cr-10 | 98 | 100 |
| MMP-Cr-20 | 97 | 100 |

D'après les résultats de tableau III.6 on constate que la conversion dans cette gamme de rapports est presque constante.

Ainsi, la quantité de chrome (10 et 20 mmol/g) n'a pas d'influence significative sur la conversion.

*b. Effet du rapport Cr/Al :

Le tableau III.7 nous avons rassemblé les résultats obtenus en présence d'aluminium.

Tableau III.7: Effet du rapport Cr/Al sur la conversion de 1-phényle-1-propanol

| Echantillon (mmol/mmol) | Conversion % | Sélectivité en cétone % |
|----------------------------|-----------------|-------------------------------|
| MMP-Cr-Al-0.2 | 96 | 100 |
| MMP-Cr-Al-5.0 | 97 | 100 |

D'après les résultats des tableaux III.6 et III.7, on constate que la conversion de 1-phényle-1-propanol et très élevée est de l'ordre de 90 à 100% pour les échantillons de l'argile à pilier au chrome ou chrome aluminium.

Le chrome est un catalyseur très efficace, soit dans la catalyse homogène (sels ou complexes), ou hétérogène (oxydes).

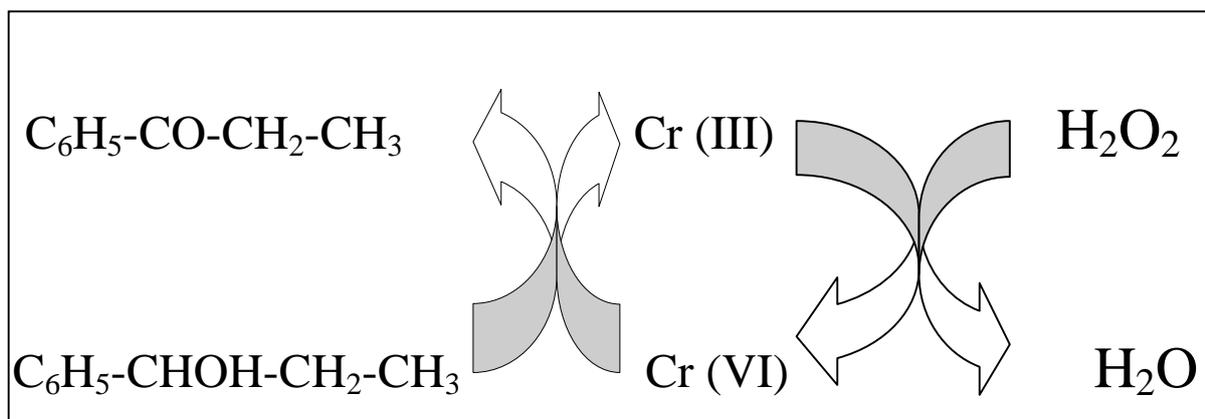
Les résultats obtenus de la conversion montre que l'activité des catalyseurs préparés est importante.

*Mécanisme réactionnel :

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 [2].

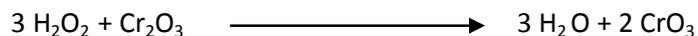
La présence de H₂O₂ peut oxyder le chrome dans un état plus actif (Cr (VI)) [44,47], qui par la suite oxyde l'alcool et reprend à son état tri valent.

Ce mécanisme qui passe par deux étapes principales est envisagé par M. Gruttadauria et coll [26].

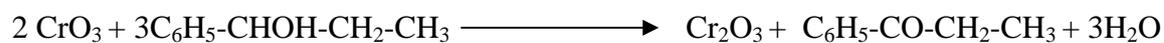
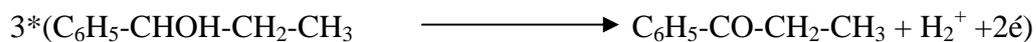


Le mécanisme redox de l'oxydation de l'alcool par $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ peut être expliqué par un mécanisme redox

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



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



Conclusion

Conclusions :

La réaction d'oxydation d'un alcool secondaire, en cétone par le système "Chrome / et Chrome-Aluminium / H₂O₂", est l'objet de ce travail.

Les catalyseurs, simple et mixte sont préparés selon les rapports suivants :

Cr/Argile pour le catalyseur simple

Cr/Al pour le catalyseur mixte, divisé en deux séries :

- La première avec rapport Cr/Al <1
- La deuxième avec rapport Cr/Al = 1.

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 (simples ou mixtes avec l'aluminium). L'argile utilisée pour préparer ces précurseurs, est une bentonite naturelle riche en montmorillonite.

Les solutions préparées sont caractérisées par UV-Visible. Cette analyse montre que le temps de vieillissement, la température et le rapport Cr/Al ont un effet notable sur le déplacement des bandes d'adsorption.

L'étude cinétique de la polymérisation des substances oxométalliques montre que la réaction est d'ordre 1 pour les solutions polymériques simples et mixtes.

Pour la caractérisation des solides préparés. Il est fait appel à l'analyse chimique par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF).

L'analyse par DRX montre que la distance basale de l'argile brute diminue 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 17 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 passe de 17 à 18 Å.

Pour l'échantillon Cr/Al=0.6, la distance basale est de 18.22Å. Cette distance basale correspond à la structure de Keggin. Ou le chrome se substitue à l'aluminium, dans quelques sites.

Pour l'échantillon Cr/Al = 1 des ponts mixtes formés et sont moins volumineux que ceux de Keggin. La distance basale est de 17.66Å.

La spectroscopie infra rouge de transformée à fourrier (IRTF) montre la présence de bandes caractéristiques :

-Si-O à 1042 Cm^{-1} . Elle est déplacée après pontage simple et mixte vers 1048 et 1058cm^{-1} respectivement, cela confirme l'insertion des espèces pontants.

- dans le pontage mixte, deux bandes situées à 737 et à 533 justifient la présence du chrome dans quelques sites de la structure Keggin sous la forme

$[\text{Al}^{\text{IV}} (\text{Al}_{12-x}\text{Cr}_x) \text{O}_4(\text{OH})_{24}]$ avec $x = 1, 2, 3$.

L'application de ces catalyseurs a fait l'objet du dernier chapitre. Nous avons testé ces différents échantillons dans une réaction d'oxydation du 1-phenyl -1-propanol, à température ambiante, sous atmosphère inerte, en utilisant le système oxydant

« MMP-Cr ou MMP-Cr-Al / H_2O_2 ». H_2O_2 étant en excès (4 fois plus que l'alcool).

La conversion de 1-phényl-1- propanol est très élevée est de l'ordre de 98 % pour les échantillons d'argile à pilier du chrome ou chrome aluminium.

Les résultats obtenus de la conversion montre que l'activité des catalyseurs préparés est importante.

Liste des symboles et abréviation :

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.

H₂O₂: hydrogène peroxyde

CPG : Chromatographie en phase gazeux

DRX : Diffraction des rayons X.

BET : Brunauer. Emmett et Teller.

S_{BET} : Surface spécifique d'après BET.

S_{Lang} : Surface de Langmuir.

S_{BET} : Surface microporeuse.

V_{pt} : Volume poreux totale.

V_{μp} : Volume microporeux.

Appendice

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

1. R.A.Sheldon, J.K.Kochi., «Metal-catalysed oxidations of organic compounds», Academic Press, New York. 3, 1984, p.35.
2. M,Hudelicky. “oxydation inorgac chimistry” ACS, Monograph series, American chemical society”: Washington, DC, 1990.
3. 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.
4. Journal de la société algérienne de chimie année 2008 volume18 numéro2
5. VALENET j. (traitement des maladies par les légumes, les fruits et les céréales) Ed. maloine, 419 (1985)
6. T.H MILLIKEN. A.G OBLAD. et G.A MILLS 1(1955) 314-326
7. 15A. Vaccari, «Clays and catalysis: a promising future» Applied Clay Science vol 14, 1999, pp.161–198
8. L Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J.-F. Gerard, «Appl. Clay Sci. 25, 207-219 (2004).
9. B Lothenbach., Furrer, G., Scharli, H., and Schulin, R., «Effects of aging and subsequent acidification» Environ. Sci. Technol.vol.33, 1999, pp.2945.
10. K. Khouli thèse de magister, université Saad Dahleb, Blida, 2005.
11. P.R Herrera. C. Burghard, and T. D. Phillips., «Adsorption of Salmonella Enteritidis by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays» Vet. Microbio Vol. 74, 2000, pp.259
12. S. K.Dentel, A. I Jamrah, and D. L.Sparks, «Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays» Water Res.vol.32,1998, pp.3689.
13. P. F. Luckham, and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 (1999).
14. K. A Carrado. 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.
15. Mitchell, I.V. (Ed.), Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications, Elsevier Applied Science, London, UK. 1990.
16. C. Volzonz., «pillaring of different smectite by chromium species (Cr-PILCs) », Micro and Mésoporeuse. Mat, 49, 2001, p.197-202.

17. M. L Ocelli., Lester. J. E, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 24, 1985, p. 69.
18. CALLERE S.HENIN S .et RAUTUREAU M. “mineralogie des argiles” I. structure et propriétés physicochimiques- Ed Masson (1982).
19. D PLEE., BORG I., GATINEAU L. et FRIPIAT J.J.J Am. Chem. Soc. 107 (1985) 2362-2369.
20. M. F TRAYNOPR. MORTLAND M.M. et PINNAVAIA T. J. Clays clay miner. 26 (1978) 319-326
21. N. LAHAV, SHANI U et SHABTAI J. Clays clay miner. 26 (1978) 107-115.
22. P CHRISTIAN S. WANG J. et PINNAVAIA T. J. Inorg. Chem. 24 (1985) 1222-1227.
23. M. FARFAN TORRES E., GRANGE P. et DELMON B. (1987) phys. Of Intercalation, Nato Asi, (Legrand A. P. et Flandrois S. eds) Plenium Press (1985).
24. H. JACKSON L.-Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering- 11 th National conf. Clays and clay minerals. (1962) 29-46
25. C.I RICH. Clays clay miner. 16 (1986) 15-30.
26. 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.
27. M.Hudlicky, « oxidation inorganic chemistry», American chemical society, Washington, Dc, 1990.
28. B. M Choudary, Durgaprasad, A.; Valli, V. L. K. «Selective oxidation of alcohols by chromia-pillared: montmorillonite catalyst», Tetra. Lett, 31,1990 ,p.5785-5788.
29. B. M Choudary; 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.
30. W. Pritzkow, Suprun. V. Ya.: Voerckel, V. J. Prakt. Chem. 332. 1990. P381.
31. M. Aïssiou.; «argile intercalee et / ou echangee au fer application dans une reaction d’oxydation d’alcool en presence de TBHP»; Blida, octobre 2007.
32. L.Benatallah, S. Sabour, N. Bouchenafa-Saib, O. Bekhti-Mohammedi,. «oxydation de l’hexanol-1 en présence du système montmorillonite –chrome ou chrome-aluminium/ TBHP», J.Soc.Alger.Chim., 2008, 18(2), 193-208.
33. A. Mehmet, «the catalytic acelation of alcohols with acetic acid by using Lewis acid character pillared clays », applied catalysis A général, 269, 2004, p.157-160.
34. Earley.J.A, et Cannon. R. D, «transition metal chemistry», vol.1, R. Carlen, Marcel.Dekker, Newyork, 1965, p.34.

Références bibliographiques

35. 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.
36. M. E. Thompson, and R. E. Connick, *Inorg. Chem.* 20, 1981, p. 2279
37. 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.
38. L. Spiccia, W. Marty, «The fate of active chromium hydroxide, Cr (OH) [3]•3H[2]O, in aqueous suspension. Study of the chemical changes involved in its aging», *Inorg. Chem.* 25, N°3, 1986, p. 266-271
39. 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.
40. M.S.Tzou, «Clay catalysts pillared by metal hydroxy polymers» dissertation.1983.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. D. E. W. Vaughan, US Patent 4, 1987, p. 666-877
45. 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.
46. D.Messad, «Thèse de doctorat 3^e cycle»Alger, 1977.
47. I. Kiricsi, A. Molnár, I. Pálinkó, A. Fudala et J. B. Nagy, «Nanoscale redox Catalysts: Cr- and Cr-Al-pillared layer clays: Charecterization and catalytic activity»*solid state ionics* 101-103 (1997), p.793-797