

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie physique des polymères

DESALUMINATION D'UNE ZEOLITHE Y PAR L'HEXAFLUOROSILICATE APPLICATION DANS UNE REACTION D'OXYDATION DE SUBSTRATS OLEFINIQUES

Par

M^{elle} DOUBA Houda

Devant le jury composé de :

Mr. R. BELAL	Professeur, U. de Blida	Président
Mr. Y. Bal	Maître de Conférences, C. U. de Médéa	Examineur
Mr. O. BOURAS	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur
Mr. M. ZOUIKRI	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur
Mme. O. MOHAMMEDI	Maître de Conférences, U. de Blida	Rapporteur

Blida, avril 2006

ملخص

هذه الدراسة تتعلق بتحضير حافظ حديد على أساس الزيوليت، لأجل تغيير قابلية ردّ الفعل والانتقائية في تفاعل أكسدة الأليفينات النهائية.

في المرحلة الأولى، يركز العمل على تحضير وتمييز الزيوليت منزوعة الألومينيوم باستعمال محلول هيكزافلورو pH سيليكات الأمونيوم، وبعد ذلك شَبعت بالسر يوم و / أو اللانتان. ثم نقوم بدراسة تأثير محاليل ذات متغير. المرحلة الثانية تتمثل في تحضير الزيوليت مشبعة بالبلاد يوم تترامين، المحترقة عند درجة حرارة 300 °م بواسطة الأوكسجين والمرجعة باستعمال الهيدروجين.

الأجسام الصلبة المحضرة ميّزت بواسطة تحليل نتائج انتشار الأشعة X (DRX) وتحليل الأشعة ما تحت الحمراء (IR- TF). وبيّنت هذه الدراسة أن مراقبة pH هو عامل أساسي في الخواص النهائية لبنية الزيوليت. إنّ المحلول الحمضي ذات pH يساوي 3 لا يَأثر على بنية الزيوليت أما المحلول الأساسي أدى إلى اندماج جزئي للألومينيوم.

ومن خلال النتائج المحصل عليها تم استعمال كل العينات كركيزة لمحفزات تفاعل الأكسدة الأليفينات النهائية في الحالة السائلة بحضور إثنول و Cu (I)، Li (I) وبواسطة الأوكسجين.

إنّ إدخال دعامة الزيوليت تحث على زيادة الانتقائية في الميثيل كيتون. وكذلك الزيوليت منزوعة الألومينيوم ومشبعة باللانثان قبل وضعها في المحاليل ذات pH متغير تؤدي إلى زيادة الانتقائية في الميثيل كيتون لكن المزيج La (5%) -Ce(10%) يسبب توقيف مواقع نشيطة.

RESUME

Cette étude concerne l'élaboration de nouveaux catalyseurs à base de la zéolithe Y, afin de modifier la réactivité et la sélectivité dans la réaction d'oxydation des oléfines terminales. Dans un premier temps, le travail concerne la préparation et la caractérisation de zéolithe Y désaluminée, ensuite modifiée par du cérium, lanthane et un mélange du cérium lanthane. Un traitement à différents pH est étudié.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons préparé les précurseurs Pd⁰-zéolithe Y désaluminée. Après prétraitement, sous un flux d'air (5 l/h) à 300 °C (13 °C/h) et réduction sous hydrogène à 300 °C (13 °C/h).

Les méthodes physiques (diffraction des rayons X et IR-TF) utilisées pour étudier l'influence de divers paramètres sur le support zéolithique montre que le contrôle du pH, lors de la préparation des catalyseurs zéolithiques, spécialement lors de l'échange cationique, est très important car les propriétés finales de la zéolithe dépendent de ce paramètre. Le traitement acide à pH 3 n'entraîne pas de modifications structurales de la zéolithe Y₁₂D. Le traitement alcalin provoque une réinsertion partielle de l'aluminium dans le réseau.

Ces solides échangés au palladium sont soumis à des tests permettant de suivre les bilans de la cétonisation du 1-octène et du 1-dodécène en présence de l'éthanol et des cocatalyseurs Cu (II) et Li (I) par l'oxygène moléculaire. L'identification des produits de la réaction d'oxydation est suivie par analyse chromatographique sur colonne capillaire.

L'introduction d'un support zéolithique induit une augmentation sensible de la sélectivité en méthyle- cétone. L'échange du La³⁺ dans la zéolithe Y₁₂ désaluminée avant le traitement à différent pH mène à une augmentation considérable de la sélectivité en méthyle- cétone. L'assemblage mixte La (5 %)-Ce (10 %) conduit vraisemblablement à un autre réarrangement aboutissant au blocage des sites actifs.

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement , Monsieur R. BELAL , Directeur du laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire (LCPMM), faculté des Sciences, Université Saâd Dahlab de Blida de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Je tiens à exprimer à Madame Mohammedi Ourida mes vifs remerciements, pour m'avoir permise d'entreprendre cette recherche. Elle m'a offert sa large compétence, son savoir et sa grande patience à mon égard.

Je remercie Monsieur R. BELAL, professeur à l'Université de Blida, pour avoir accepté d'examiner ce travail, il m'a fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Messieurs M. ZOUIKRI et O. BOURAS, Maîtres de conférence, à l'université de Blida, à Monsieur Y. Bal, Maître de conférence à l'Université de Médéa, pour avoir accepté de faire partie du jury et de bien vouloir juger ce travail.

Je tiens à remercier vivement M^f BRAHIM ERRAHMANI, chef de département de chimie de l'Université de Blida, qui était toujours disponible à nous procurer l'aide qu'il fallait.

Je ne saurais oublier de remercier mes chers parents qui étaient toujours à mes cotés, ils m'ont tant aidée et soutenue. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également, à mes sœurs Souâd et Amina, à mes frères Chems Eddine, Ismail et Ahmed.

Je remercie M^f B. OUHALIMA et M^{elle} N. TERADI KEBIR, ingénieurs au laboratoire, à Monsieur LAYACHI et Madame BELAROUSSI, ingénieurs au laboratoire CDTA (Baba Hassen), pour avoir effectuer les différentes analyses et pour leur aide précieuse.

Enfin, je tiens à remercier très sincèrement tous les membres du laboratoire de Chimie- physique moléculaire et macromoléculaire. Que mes copines et mes collègues croient en ma sincère reconnaissance pour leur soutien et leur encouragement, et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

ABSTRACT

This work concerns development of new catalysts containing zeolite Y, in order to modify the reactivity and the selectivity in the reaction of terminal olefines oxidation. The preparation and the characterization of dealuminated zeolite Y, has been modified by cerium, lanthane and a mixture of the cerium lanthane. A treatment at various pH is studied.

In the second part of this study, we prepared the precursors Pd⁰-zeolite YD. After pretreatment, under a flow of air (5 l/h) with 300 °C (13 °C/h) and reduction under hydrogen with 300 °C (13 °C/h).

Physical methods (DRX and IRTF) used to study the influence of various parameters on the support zeolitic show that the control of the pH, during the preparation of catalysts zeolitic, especially during the cation exchange, is very significant because the final properties of zeolite depend on this parameter. Acid treatment pH 3 does not involve structural modifications of zeolite Y₁₂D. Alkali treatment causes a partial reinsertion of aluminium in the framework.

These solids exchanged with palladium are subjected to tests allowing to follow the assessments of the cetonisation of the 1-octene and 1-dodecene in the presence of ethanol and the cocatalyseurs Cu (II) and Li (I) by molecular oxygen. The identification of the products of the reaction of oxidation is followed by chromatographic analysis on capillary tube.

The introduction of a support zeolitic induced an appreciable increase in the methyl ketone selectivity. The exchange from La³⁺ in dealuminated zeolite Y₁₂ before the treatment pH leads to a considerable increase in the methyl ketone selectivity. The mixed assembly of La (5%)-Ce (10%) probably leads to another rearrangement leading to the blocking of the active sites.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Zéolithe de type faujasite	12
Figure 1.2	Coupe, selon l'axe ternaire passant par le centre, des différentes cavités d'une zéolithe de type faujasite. Position des sites cationiques	12
Figure 1.3	Schéma de génération de sites acide de Bronsted et Lewis dans une zéolithe	16
Figure 2.1	Voie de transfert de l'atome d'oxygène pour la formation de cétone méthylique à partir des alcènes terminaux	25
Figure 2.2	Différentes étapes des systèmes catalytiques dans l'oxydation des 1,4 diènes	26
Figure 2.3	Oxydation des oléfines terminales supérieures, en phase liquide	29
Figure 2.4	Représentation schématique du concept WACKER	29
Figure 2.5	Oxydation de wacker du 1-décène par le système "Pd- mont"	30
Figure 3.1	Spectre de diffraction des rayons X : (A) $\text{NH}_4\text{Y}_{54}\text{D}$ et (B) $\text{NH}_4\text{Y}_{12}\text{D}$	41
Figure 3.2	Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y_{12}D , traitée à différents pH.	42
Figure 3.3	Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y_{12}D échangée au lanthane avant le traitement à différents pH	44
Figure 3.4	Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y_{12}D échangée au lanthane après le traitement à pH	45
Figure 3.5	Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe Y_{12}D , imprégnée au Pd (II), calcinée est réduite	48
Figure 3.6	Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe désaluminée et non désaluminée, imprégnée au Pd (II), calcinée est réduite	49
Figure 3.7	Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y_{12}D échangée au lanthane après le traitement à pH, imprégnée au Pd (II), calcinée et réduite	50

Figure 3.8	Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y ₁₂ D échangée au lanthane avant le traitement à différents pH, imprégnée au Pd (II), calcinée et réduite	51
Figure 3.9	Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe échangée au cérium et/ou lanthane (en présence de HNO ₃), imprégnée au palladium, calcinée et réduite	52
Figure 3.10	Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y ₁₂ D modifié au cerium et/ou lanthane (en absence de HNO ₃), imprégnée au Pd (II), calcinée et réduite	53
Figure 3.11	Spectres de l'IR-TF de la zéolithe désaluminée et non désaluminée	58
Figure 3.12	Spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y ₁₂ D échangée au lanthane avant le traitement à différents pH	59
Figure 3.13	Spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y ₁₂ D échangée au lanthane après le traitement à différents pH	60
Figure 3.14	Spectres de l'IR-TF de la zéolithe désaluminée et non désaluminée, imprégnée au Pd, calcinée et réduite	63
Figure 3.15	Spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y ₁₂ D échangée au lanthane avant le traitement à pH, imprégnée au Pd, calcinée et réduite	64
Figure 3.16	Spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y ₁₂ D échangée au lanthane après le traitement à pH, imprégnée au palladium, calcinée et réduite	65
Figure 3.17	Spectre de l'IR-TF de : (A) CePdHY ₁₂ D, (B) Ce La (5%) PdHY ₁₂ D et (C) Ce La (2,5%) PdHY ₁₂ D	66
Figure 4.1	Appareillage pour l'oxydation catalytique	68
Figure 4.2	Bilan du processus de cooxydation du solvant (C ₂ H ₅ OH)	71
Tableau 1.1	Réparation des sites au sein de la Faujasite Y	14
Tableau 3.1	Caractéristiques des zéolithes désaluminées par (NH ₄) ₂ SiF ₆	38
Tableau 3.2	Caractéristiques des zéolithes Y ₁₂ D. Influence du pH du traitement chimique	39
Tableau 3.3	Caractéristiques de la zéolithe Y ₁₂ D, traitée à différents pH, avant et après l'échange au lanthane	43
Tableau 3.4	Caractérisation par diffraction des rayons X de la zéolithe Y ₁₂ D, imprégnée, calcinée et réduite	46

Tableau 3.5	Caractérisation par diffraction des rayons X de la zéolithe Y ₁₂ D, échangée au lanthane avant et après le traitement à pH, imprégnée au palladium, calcinée et réduite	47
Tableau 3.6	Caractérisation par diffraction des rayons X de la zéolithe Y ₁₂ D, échangée au Ce, La et imprégnée au palladium, calcinée et réduite	47
Tableau 3.7	Caractérisation par IRTF de la zéolithe désaluminée par (NH ₄) ₂ SiF ₆	54
Tableau 3.8	Caractérisation par spectroscopie IR-TF de la zéolithe Y ₁₂ D, traitée à différents pH	56
Tableau 3.9	Caractérisation par IRTF de la zéolithe Y ₁₂ D, traitée à différents pH échangée au lanthane. (L'échange du lanthane avant et après le traitement à pH)	57
Tableau 3.10	Caractérisation par IR-TF des zéolithes imprégnées au palladium. Influence de la désaluminatation	61
Tableau 3.11	Caractérisation par IR de la zéolithe Y ₁₂ D, échangée au lanthane avant et après le traitement à différents pH	62
Tableau 3.12	Caractérisation de la zéolithe Y ₁₂ D, échangée au cérium et (ou) lanthane, imprégnée au palladium, calcinée et réduite	62
Tableau 4.1	Oxydation du 1-octène dans l'éthanol par le système "Pd° Zéolithe Y/CuCl ₂ , 2H ₂ O/LiCl/O ₂ "	73
Tableau 4.2	Oxydation du 1-dodécène dans l'éthanol par le système "Pd° Zéolithe Y/CuCl ₂ , 2H ₂ O/LiCl/O ₂ "	76
Tableau 4.3	Oxydation du 1-octène par le système "Pd° Zéolithe Y/CuCl ₂ , 2H ₂ O/LiCl/O ₂ " ; effet du rapport Si/Al	77
Tableau 4.4	Oxydation du 1-dodécène par le système "Pd° Zéolithe Y/CuCl ₂ , 2H ₂ O/LiCl/O ₂ " ; effet du rapport Si/Al	78
Tableau 4.5	Oxydation du 1-octène dans l'éthanol par le système "Pd ^{II} Cu ^{II} Zéolithe Y/LiCl ₂ /O ₂ "	79

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION.....	9
1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1 Les zéolithes du type faujasite.....	11
1.2 Propriétés catalytiques des zéolithes.....	14
1.3 Les zéolithes HY désaluminées.....	18
1.4 Application en catalyse.....	22
2. OXYDATION DES ALCENES	
2.1 Oxydation des alcènes en phase homogène.....	23
2.2 Oxydation des alcènes en phase hétérogène.....	28
3. PARTIE EXPERIMENTALE	
3.1 Introduction.....	32
3.2 Préparation de la zéolithe NH ₄ Y.....	32
3.3 Préparation de la zéolithe NH ₄ Y désaluminée.....	33
3.4 Préparation du précurseur Pd ²⁺ HY désaluminé.....	34
3.5 Caractérisation des catalyseurs préparés.....	37
3.6 Résultats et discussions.....	38
4. TESTS CATALYTIQUES	
4.1 Appareillage pour l'oxydation catalytique.....	67
4.2 Conduite d'une expérience.....	69
4.3 Analyse des produits de la réaction d'oxydation des oléfines.....	69
4.4 Résultats et discussions.....	69
CONCLUSION.....	80
APPENDICE	
A. Liste des symboles et des abréviations.....	83
B. Cinétiques d'absorption de O ₂	84
C. Chromatogrammes des produits de la réaction d'oxydation des oléfines terminales.....	87
REFERENCES.....	91

INTRODUCTION

Les zéolithes sont des solides cristallins microporeux, utilisés comme échangeurs d'ions, comme agents de dessiccation et dans le craquage catalytique du pétrole [1]. Les zéolithes sont des matériaux possédant des propriétés intéressantes, pour leur utilisation en catalyse hétérogène. Ces propriétés sont : l'échange d'ions, la stabilité thermique, la capacité d'adsorption et les propriétés acides.

La meilleure façon de contrôler l'acidité d'une zéolithe, et par conséquent son activité et sa sélectivité, consiste à modifier le rapport Si/Al de la charpente. La désalumination en solution aqueuse par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, dans des conditions relativement douces, est une méthode directe de substitution de l'aluminium de la charpente, par le silicium. L'aluminium est extrait de la charpente sous forme de complexe soluble et le silicium s'insère dans les lacunes aluminiques. Ce mécanisme implique une vitesse d'extraction de l'aluminium voisine de celle de l'insertion du silicium. Si la vitesse d'extraction de l'aluminium est plus élevée que celle de l'insertion du silicium, la structure devient instable et après un certain degré de désalumination, elle est détruite. L'introduction de cations multivalents tel que le lanthane et le cérium dans un catalyseur zéolithique augmente sa stabilité thermique [2-4].

Il est possible, par les variations de ligands ancillaires du palladium ou par la modification de son environnement en présence de zéolithes, d'aboutir à des améliorations de la sélectivité des systèmes « Pd (II)/Cu (II) » au sein de l'éthanol comme solvant. Ainsi, des systèmes catalytiques impliquant des solides à structure zéolithique modifiée, permettent de favoriser la formation de méthyle- cétone à partir des oléfines terminales. Ce travail se porte sur l'utilisation, comme support catalytique, de la zéolithe faujasite désaluminée et modifiée avec du cérium, du lanthane et imprégnée au palladium, afin d'améliorer la réactivité et la sélectivité de la réaction d'oxydation des oléfines terminales. Cette réaction est conduite en présence d'une zéolithe Y désaluminée échangée au lanthane avant et après traitement à différents pH.

Les techniques physiques diffraction des rayons X et IR- TF permettent de contrôler, de façon précise, l'état de la zéolithe, selon les conditions expérimentales utilisées.

Le plan de travail est le suivant :

Le premier chapitre est consacré à une large revue bibliographique concernant l'étude des propriétés de la zéolithe faujasite Y ainsi que l'étude des différentes méthodes de désalumination de la zéolithe faujasite Y.

Le deuxième chapitre regroupe une étude assez exhaustive sur l'oxydation des alcènes en phase homogène et hétérogène.

La troisième partie concerne le mode de préparation de ces supports catalytique et, leur caractérisation physico-chimique.

Nous citons dans le quatrième chapitre, le dispositif expérimental et le test des catalyseurs préparés dans la réaction d'oxydation du 1-octène et 1-dodécène en présence d'un solvant (EtOH) et des cocatalyseurs (CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ et LiCl).

Enfin en conclusion, les principaux résultats obtenus, sont présentés.

CHAPITRE.1

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Les zéolithes du type faujasite

Les faujasites et leurs homologues synthétiques X et Y sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure est un assemblage tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par l'oxygène des sommets en respectant les règles suivantes :

- Tout sommet d'un tétraèdre appartient également à un autre tétraèdre.
- Un tétraèdre donné ne peut partager qu'un seul sommet avec un autre tétraèdre.
- Deux tétraèdres AlO_4 ne peuvent être voisins : règle de Lœwenstein.

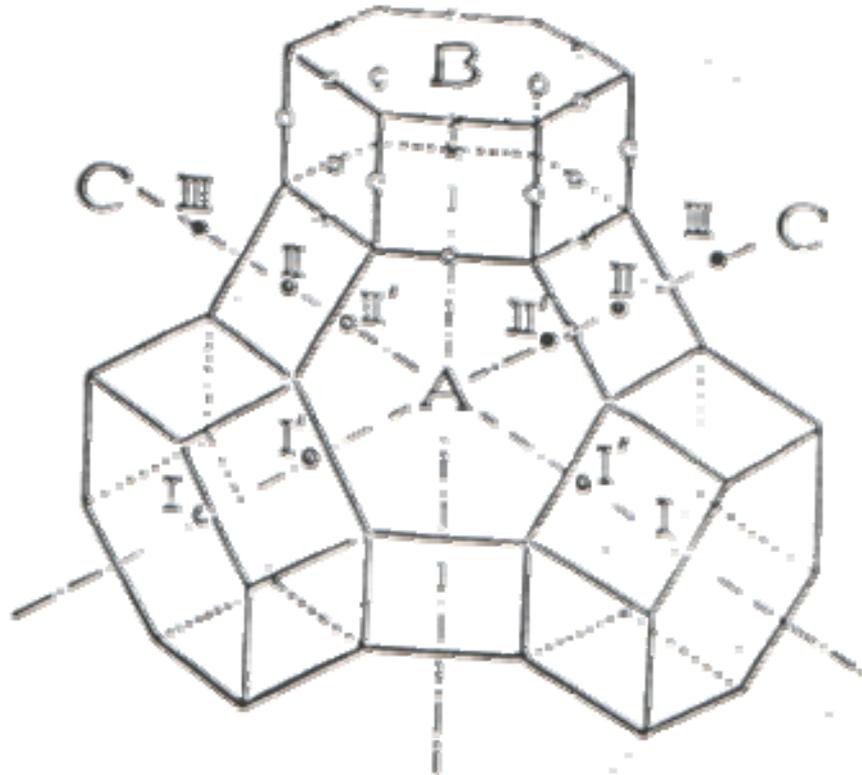
Le polyèdre de base est un cuboctaèdre tronqué appelé cage sodalite (Fig. 1.1 A) ; il est formé de 24 tétraèdres et son diamètre est de 6,6 Å. Les unités sodalites sont reliées entre elles par des prismes hexagonaux (Fig. 1.1 B) ayant pour base l'une des quatre faces hexagonales permises du polyèdre. Cet assemblage tétraédrique des cages sodalites fait apparaître des cavités de plus grande dimension. Les supercages ou grandes cavités dont la largeur est de 12,5 Å (Fig.1.1 C) chacune de ces supercages communique avec quatre autres cavités identiques par des fenêtres à 12 côtes et avec quatre cages sodalites par des fenêtres hexagonales [5]. La zéolithe a une structure très ouverte et un volume poreux très important.

Une maille de la structure faujasite comporte 192 tétraèdres SiO_4 , AlO_4 et sa formule globale peu s'écrire :



Où M est un cation échangeable de valence n.

Les atomes d'aluminium étant tétracoordinés, les tétraèdres AlO_4 portent un excédent de charge négative compensé par la présence de cations échangeables. Ces cations sont en général des alcalins, alcalino-terreux, des protons, des métaux de transition



Position des cations : I, I', II, II', III

Figure 1.1 : Zéolithe de type faujasite

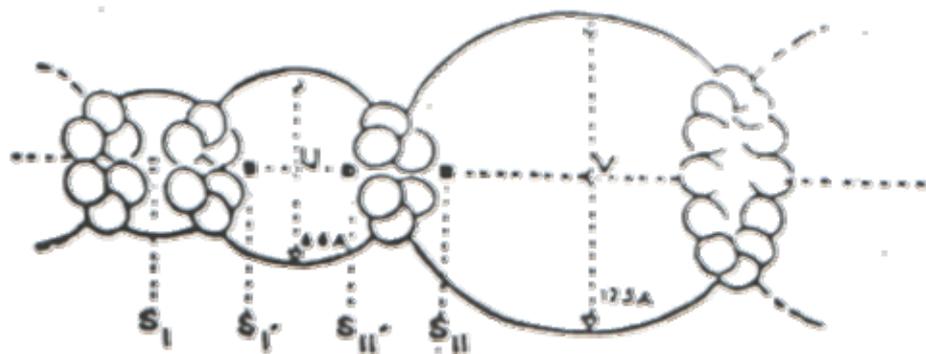


Figure 1.2 : Coupe, selon l'axe ternaire passant par le centre, des différentes cavités d'une zéolithe de type faujasite. Position des sites cationiques.

ou des terres rares. Le rapport $\text{Si/Al} = y/x$ (avec $x + y = 192$) varie entre 1,23 (zéolithe X) et 2,4 environ (zéolithe Y). La maille de la faujasite est de symétrie cubique avec le groupe spatial $Fd3m$. Le paramètre de maille varie entre 24,30 et 24,85 Å, suivant la valeur du rapport Si/Al [6]. On compte 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalites et 8 supercages par maille (Tableau 1.1). Les cations compensateurs de charge occupent quatre sites principaux dans la zéolithe (Fig. 1.1-1.2).

- Les sites SI sont situés au centre des prismes hexagonaux. Les cations occupant ces sites sont en coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène O_3 (Fig. 1.1). Il existe 16 sites potentiels de ce type par maille.
- Les sites SI' au nombre de 32 par maille sont situés dans la cage sodalite au voisinage d'un prisme hexagonal. Les cations sont coordonnés à trois atomes d'oxygène O_3 de la fenêtre formant le prisme. Ils pourront se trouver en coordination tétraédrique trigonale selon le nombre de molécules d'eau ou de groupements OH restants.
- Les sites SII' situés dans la cage sodalite à proximité des fenêtre hexagonales séparant la cavité sodalite de la grande cavité. Ces sites, au nombre de 32, sont occupés soit par des molécules d'eau coordonnées aux cations situés en SI', soit par des cations dont la coordination est mal définie.
- Les sites SII sont localisés dans la grande cavité, à proximité des fenêtres hexagonales de la sodalite, à une distance d'environ 2,90 Å. Le nombre de sites SII est de 32.

Les facteurs d'occupation de ces sites varient d'un échantillon à un autre. Ils dépendent du degré d'hydratation [7], du cation d'échange et du rapport Si/Al . Toute fois la probabilité de rencontrer les cations dans les sites I et I', en particulier les cations polyvalents est maximale pour des échantillons déshydratés.

Tableau 1.1 : Répartition des sites au sein de la faujasite Y [8]

Sites	Cavités	Nombre de sites/cavités	Nombre de sites/maille
I	Prismes	1	16
I'	Sodalites	4	32
II'	Sodalites	4	32
II	Supercages	4	32

Les atomes d'oxygène occupent les milieux des arêtes du polyèdre (Fig. 1.1). Ils sont de quatre types :

- Les atomes O_1 forment les sommets de la section médiane hexagonale du prisme.
- L'oxygène O_2 se situe sur l'arête commune aux faces hexagonales de la cage sodalite du prisme.
- Les atomes O_3 constituent le dernier type d'oxygène des prismes hexagonaux.
- Les atomes O_4 localisés sur deux arêtes des faces carrées de la cage sodalite, donnent la supercage.

La charpente d'une zéolithe n'est pas parfaitement rigide mais subit de petites déformations (pouvant modifier les ouvertures des pores) en réponse aux échanges et déplacements des cations et selon la nature des molécules adsorbées.

La charge négative de la charpente est compensée par celle des cations. Les molécules d'eau sont faiblement liées et peuvent être facilement désorbées sans que la structure de la zéolithe ne soit modifiée. Les cations structuraux, généralement des alcalins, peuvent être échangés par d'autres cations (NH_4^+ , H_3O^+ ou cations multivalents) [9].

1.2 Propriétés catalytiques des zéolithes

L'activité catalytique est l'une des plus importantes propriétés des zéolithes. Elles forment la classe de catalyseurs acides la plus employée industriellement. Ce sont des matériaux dont on peut modifier les fonctions et les adapter à une réaction donnée [10].

Du fait de leur porosité régulière et des dimensions bien définies de leurs pores et canaux, les zéolithes sont utilisées comme tamis moléculaires.

Les zéolithes acides connaissent un intérêt croissant dans le domaine de la chimie fine. Les trois propriétés importantes des zéolithes en catalyse sont : leur porosité (sélectivité de forme), leur acidité et leur caractère bifonctionnel.

1.2.1 Sélectivité de forme

Elle contrôle la diffusion des molécules et des réactifs ou produits d'une réaction à travers la zéolithe en ralentissant le cheminement des espèces les plus encombrées. Cette diffusion sera d'autant plus grande que l'ouverture des cages et canaux sera grande.

1.2.2 Acidité

Pour les matériaux zéolithiques, les caractéristiques catalytiques (activité, sélectivité, stabilité) dépendent très largement de leur acidité. Celle-ci est exprimée par la nature des sites acides (Bronsted et Lewis), le nombre de sites acide, la force des sites acide et leur répartition en force, à la surface du solide. Ces différents paramètres sont gouvernés par la structure de la zéolithe, le rapport Si/Al, la répartition des atomes d'aluminium de la charpente et de l'aluminium extra réseau et de la nature des cations compensateurs [11-13].

L'acidité des zéolithes décationisées est attribuée à la présence des sites acide sur les unités tétraédriques (AlO_4) du squelette. Ces sites acides sont de type de Bronsted ou de Lewis (Figure 1.3). Les cations Na^+ qui compensent les charges du squelette dans la zéolithe synthétisée, peuvent être facilement échangés par des protons ou ions ammonium. Un tel échange ionique augmente l'acidité de Bronsted par la formation des groupes hydroxydes [14].

Un traitement thermique de la forme protonée de la zéolithe entraîne une déshydroxylation de la zéolithe avec élimination de l'eau structurale et la formation d'un centre acide de Lewis (figure 1.3).

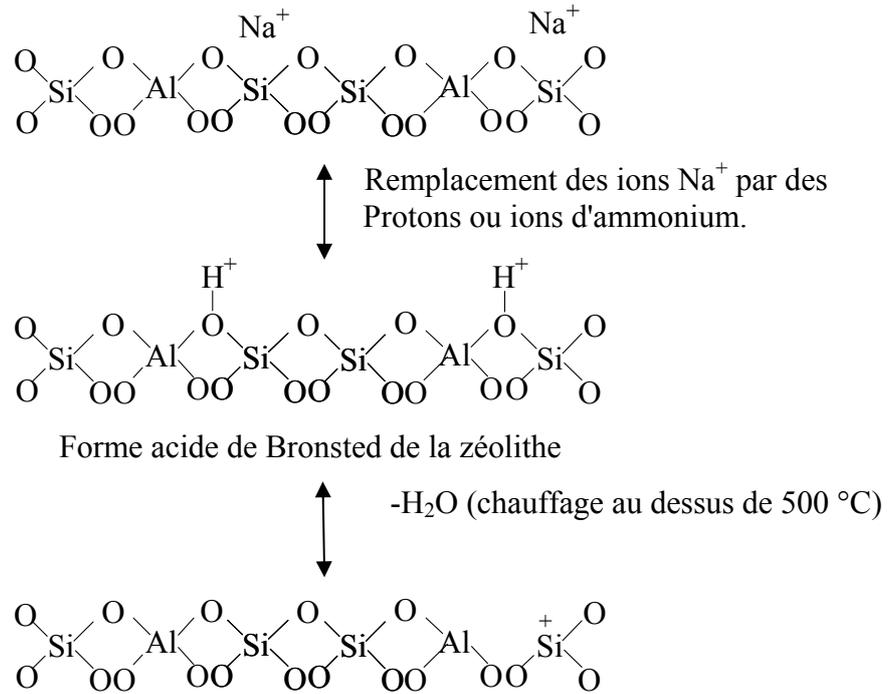
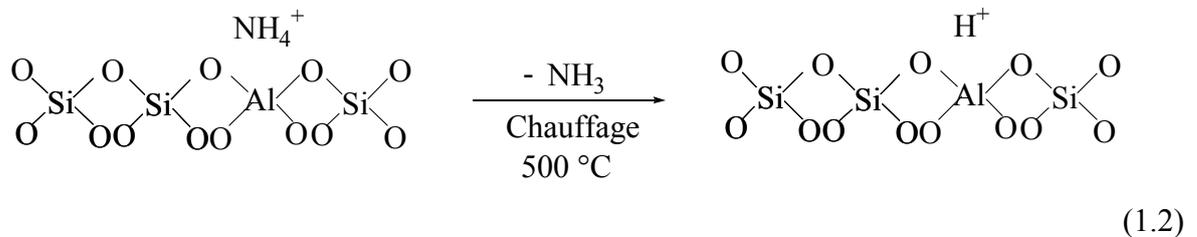
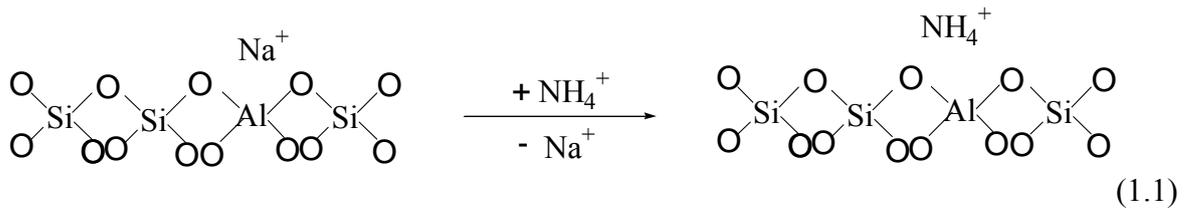


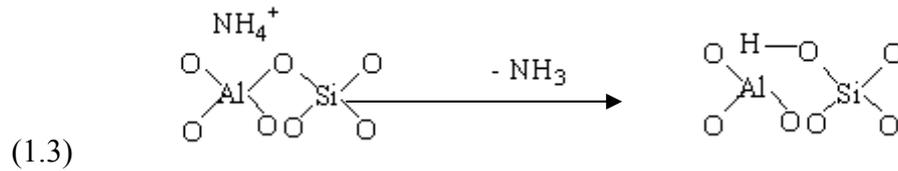
Figure 1.3 : Schéma de génération de sites acide de Bronsted et Lewis dans une zéolithe

La zéolithe protonée est le plus souvent préparée par échange cationique par des ions ammonium suivi par une calcination de la zéolithe échangée (forme ammonium).

Le taux d'échange est proportionnel à la quantité d'ions ammonium utilisée ; il peut être total ou partiel :



Le proton libéré par la décomposition de l'ion ammonium NH_4^+ et de l'élimination de NH_3 lors de la calcination réagit avec l'oxygène de la liaison Si-O-Al pour former des groupes hydroxyles (Eq. 1.3). La réaction suivante illustre la formation des groupes OH :

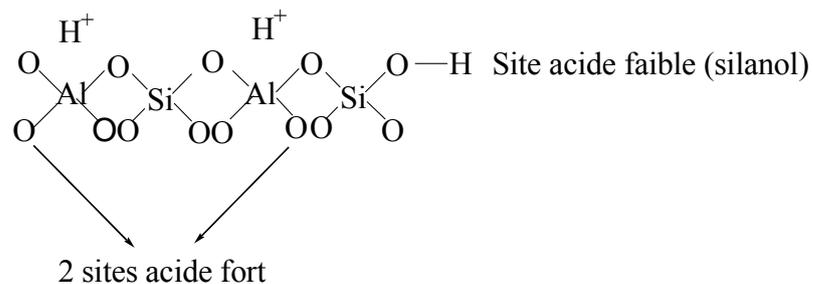


Cette forme protonée est une forme acide qui présente une activité catalytique intéressante en catalyse acide.

On distingue deux types de site acide de Bronsted [15] :

- Les sites acide faible attribués aux groupes silanols Si-OH situés en bout de chaîne polymérique d'aluminosilicate qui constituent les terminaisons des cristaux d'où leur nom de groupement terminal.
- Les sites acide fort, attribués au groupement Si-(OH)-Al qui résultent de la mise en commun d'un atome d'oxygène par un tétraèdre Si et un tétraèdre Al.

Le schéma suivant représente les deux types de site :



1.2.3 Caractère bifonctionnel

Les zéolithes échangées par des cations de métaux, principalement de transition, trouvent de nombreuses applications en catalyse bifonctionnelle [11]. L'intérêt pour ces matériaux possédant une fonction métallique et une fonction acide, est lié à leur aptitude à catalyser en une seule étape, des réactions ayant lieu en plusieurs étapes.

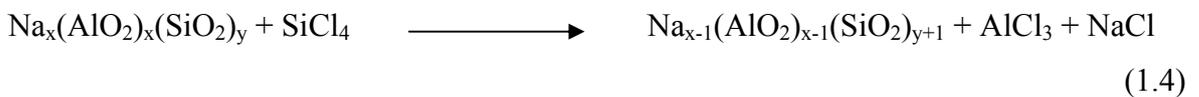
1.3 Les zéolithes HY désaluminées

La meilleure façon de contrôler l'acidité des catalyseurs zéolithiques et par conséquent leur activité, leur stabilité et leur sélectivité est de modifier le rapport Si/Al de la charpente [16]. Il est bien connu que plus élevés sont les rapports de la charpente zéolithique, plus faible est la densité des sites acide et plus faible est la vitesse de cokéfaction et par conséquent plus faible est la désactivation [17]. Ceci explique pourquoi un grand nombre de recherches a été effectué sur la désaluminisation des zéolithes.

Les méthodes de désaluminisation telles que des traitements thermiques, hydrothermiques ou minéraux d'acide et leurs mécanismes ont été détaillés étudié pour obtenir des zéolites avec les stabilités plus élevées et les acidités plus fortes [18-19]. Les méthodes utilisées pour leur désaluminisation peuvent être classées en deux groupes :

1.3.1 Les méthodes où le silicium de l'agent désaluminant se substitue à l'aluminium de la charpente

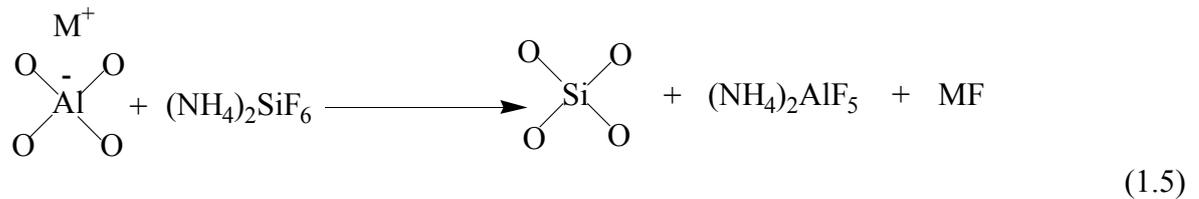
1.3.1.1 Désaluminisation de la zéolithe par SiCl₄ suivi d'un lavage à l'eau [20]



La désaluminisation avec SiCl₄ vapeur, à température élevée des zéolithes, est satisfaisante. Cependant toutes les zéolithes ne réagissent pas facilement avec SiCl₄ vapeur [21] et la désaluminisation exige plutôt des conditions sévères de réaction. Les zéolithes désaluminées par SiCl₄ présentent une structure parfaite de la charpente et renferment des espèces aluminiques extra- réseau [22].

La réalumination par NaOH d'une zéolithe désaluminée par SiCl₄ [23] a montré que les espèces aluminiques extra- réseau se réinsèrent dans la charpente ; les lacunes aluminiques étant inexistantes, la réalumination s'effectue par substitution des atomes de silicium par les espèces aluminiques extra- réseau.

1.3.1.2 Désalumination de la zéolithe par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



La désalumination en solution aqueuse par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ dans des conditions relativement douces, est une méthode directe de substitution de l'aluminium de la charpente, par le silicium [24]. L'héxafluorosilicate d'ammonium en solution subit une hydrolyse et conduit à la formation d'ions hydronium, du fluorure libre et de l'hydroxyde de silicium [25]. D'autres fluorosilicates cationiques (ex : Na_2SiF_6) subissent une hydrolyse similaire. Les sous produits de la réaction peuvent conduire au dépôt dans la zéolithe de composé fluorure insoluble (ex : NaF). A température élevée, le fluorure réagit avec la zéolithe, causant la décomposition de cette dernière. En présence d'une grande quantité de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, le pH de la solution décroît rapidement entraînant une destruction de la zéolithe. Les zéolithes A et X sont rapidement détruites. La zéolithe Y est susceptible d'être dégradée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [26]. Cependant il a été prouvé que la désalumination peut être contrôlée en travaillant à $\text{pH} = 6$ [26-27] en ajoutant par exemple l'acétate d'ammonium ou en ajoutant lentement $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$; on contrôle ainsi le pH à 6.

A pH supérieur à 7, on assiste à la polymérisation de SiO_2 , ce qui tend à décroître la quantité de silicium inséré [28]. Garralon et coll. [29] ont montré que les caractéristiques des zéolithes Y désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ suivant la méthode développée par Breck et coll. [26] dépendent principalement du temps de la réaction, de la température et du rapport $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6/\text{zéolithe}$.

1.3.2 Les méthodes où l'agent désaluminant ne renferme pas de silicium

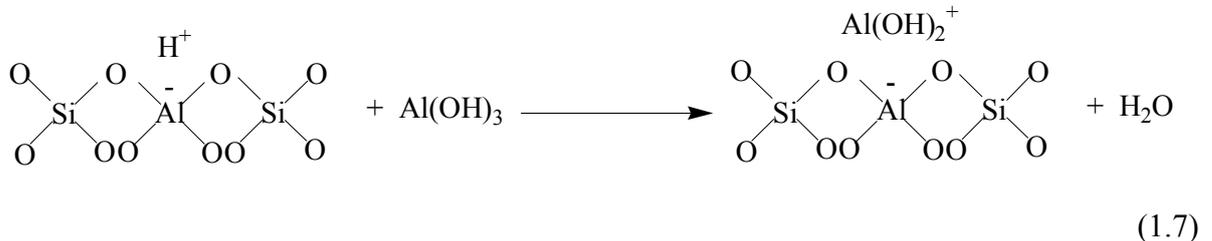
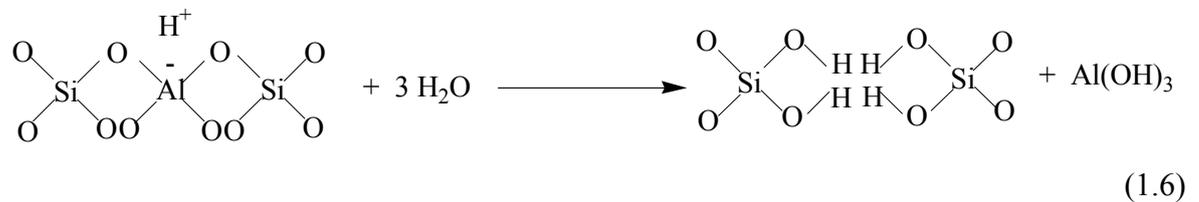
1.3.2.1 Désalumination par traitement hydrothermique

Ce sont Mc Daniel et Maher qui, les premiers, ont découvert que la calcination de la zéolithe NH_4Y dans certaines conditions, produit une forme HY particulièrement stable, résistant jusqu'à 1000°C et qu'ils appellent HY ultrastable [30]. Par la suite Kerr [31] reporte qu'une zéolithe HY chauffée pendant 2 à 4 heures à $700\text{-}800^\circ\text{C}$, en présence d'atmosphère inerte et où l'eau reste dans l'environnement de la zéolithe, donne une

substance d'une stabilité thermique très élevée (1000 °C). Ces zéolithes sont appelées zéolithes stabilisées.

L'accroissement de la stabilité est généralement expliqué par un processus de recristallisation qui suit la désalumination et qui permet l'élimination des défauts créés par l'action de la vapeur d'eau [31-34]. Cette vapeur est dégagée par la zéolithe ou injectée volontairement [32-36], il y a désalumination par hydrolyse (dans le cas où la vapeur d'eau est dégagée par la zéolithe) il faut que la géométrie du lit catalytique soit telle qu'elle ne permette pas une évacuation rapide de la vapeur d'eau. La désalumination de la structure sous l'action de la vapeur d'eau a été mise directement en évidence par des méthodes physiques fluorescence X [37-39]. Infra-rouge [33, 36, 40] et RMN [41-42].

Kerr [31] a proposé le mécanisme suivant :



L'espèce $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ peut conduire, par réactions ultérieures, à $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et Al^{3+} . Les nids hydroxyle $(\text{OH})_4$ sont ensuite remplacés par des atomes de silicium provenant d'une autre partie de la structure, ou d'une zone amorphe.

1.3.2.2 Désalumination par complexation des aluminiums de la charpente par l'acide éthylènediaminetétracétique (H_2EDTA) suivie d'un traitement thermique [43]

La simple désalumination de la zéolithe par une réaction rapide avec H_2EDTA conduit à la formation de défauts ou de lacunes aluminiques dans la charpente [44].

La réalumination par NaAlO_2 d'une zéolithe désaluminée par H_2EDTA montre une diminution du rapport Si/Al , cette diminution est dûe à l'insertion des espèces aluminiques dans les lacunes provoquées par la désalumination [23].

Les propriétés physico-chimiques et catalytiques dépendent de la méthode de désalumination. Le premier type de méthodes (1.3.1.1 et 1.3.1.2) ne crée pas de mésopores et la quantité d'aluminium extra- réseau est faible ou même égale à zéro. Le second type de méthodes peut conduire à la formation de mésopores qui peuvent causer une augmentation de la vitesse de diffusion des réactifs [45]. Il peut aussi conduire à la formation d'aluminium extra- réseau.

La localisation de ces atomes d'aluminium et leur aspect après extraction, sont mal connus. La plupart des auteurs s'accordent à penser qu'ils sont situés, en majorité, dans les sites cationiques [31, 46-51]. Récemment l'étude par RMN ^{27}Al a montré que les espèces aluminiques extra- réseau dans la zéolithe Y sont en coordination octaédrique et sont localisées dans la grande cavité et les sodalites, après désalumination à $500\text{ }^\circ\text{C}$ [52]. En ce qui concerne la nature de ces espèces aluminiques, les entités $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $(\text{AlO})^+$, $(\text{Al}_2\text{O})^{4+}$, (AlOOH) et $\text{Al}(\text{OH})_3$ ont été proposées [30, 39, 47, 49, 53]. La présence de Al_2O_3 a été suggérée par Klinowski et coll. [54] et Freude et al. [52]. Breck et Skeels [55] supposent, qu'après traitement hydrothermique à $600\text{ }^\circ\text{C}$, une espèce trioxoaluminique se forme dans les cages sodalites.

La désalumination de la charpente cristalline se traduit par une contraction de la maille élémentaire [55-57]. Pour les mordenites, la relation entre les paramètres cristallins et le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ne semble pas dépendre du type de traitement choisi, puisque Olson et Rollman [57] obtiennent une courbe unique pour des produits désaluminés par attaque acide seule ou par cycle calcination-attaque acide. L'ensemble du processus de désalumination n'est, cependant, pas aussi simple. Chen et coll. [56] ont observé que lors des cycles successifs, calcination/ attaque acide, il se produit, lors du 3^{ème} cycle, une diminution reproductible du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Leurs résultats montrent donc que du silicium peut également être éliminé de la structure.

La modification de la teneur en aluminium, dans les positions tétraédriques et octaédriques des zéolithes, influence leur activité et leur sélectivité. Ainsi Kubelkova et coll. [20] ont montré, que les zéolithes modérément désaluminées, sont plus efficaces dans

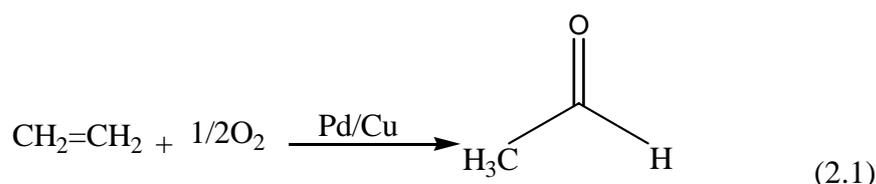
CHAPITRE 2 OXYDATION DES ALCENES

2.1 Oxydation des alcènes en phase homogène

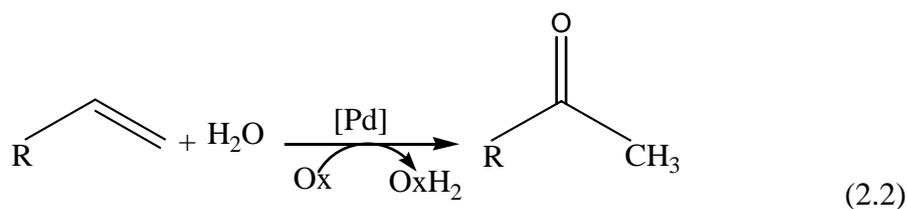
2.1.1 Introduction

L'oxydation des alcènes est l'un des premiers exemples de la catalyse « d'oxydation par le palladium ».

La conversion stœchiométrique de l'éthylène en acétaldéhyde, en présence de palladium, a été observée, la première fois en 1894 [65]. Mais plus de 60 ans se sont écoulés pour que des chercheurs à WACKER- Chimie, découvrent que des sels de cuivre pourraient être employés en combinaison avec PdCl₂ pour obtenir un système catalytique Eq. (2.1) [66.a].



Le processus de WACKER a joué un rôle important dans l'industrie chimique pendant plusieurs décennies. En synthèse organique, l'application la plus étendue de cette chimie a été, la conversion des alcènes terminaux en cétones méthyliques (Eq. 2.2).

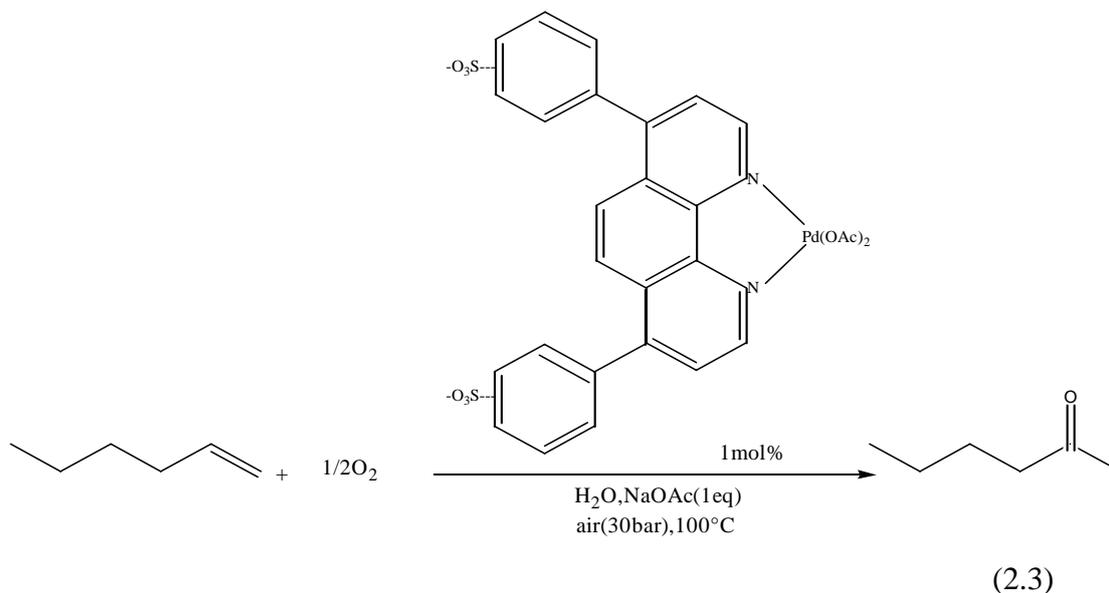


Cependant l'oxygène moléculaire n'intervient en fait que dans la réoxydation du cocatalyseur. De même, l'étude de cette réactivité, en utilisant des nucléophiles autres que l'eau, a fait face à des difficultés considérables.

Les sections au-dessous représentent les progrès récents dans le développement de cette réaction.

2.1.2 Oxydation en présence du système Pd(OAc)₂/PhenS

Sheldon et collaborateurs ont développé, pour la première fois, leur système catalytique Pd(OAc)₂/PhenS, pour l'oxydation des alcènes terminaux en cétones méthyliques, dans un milieu aqueux Eq. (2.3) [67]. Les conditions de réaction évitent l'utilisation de cocatalyseur et les chlorures en concentration élevée.



C'est la condition du WACKER classique, fortement corrosif. L'oxydation de substrat, par le palladium (II), a une capacité de production limitée. L'acétate de sodium est ajouté au mélange de la réaction pour aider à empêcher le dépôt en métal de palladium. Bien que ce système allège le besoin en chlorure, la solubilité du substrat, pour des alcènes plus supérieurs, demeure un défi.

2.1.3 Oxydation en présence du système Pd (OAc)₂/Pyridine

Le système catalytique Pd (OAc)₂/pyridine, a également réussi la conversion des alcènes terminaux en cétones méthyliques [68]. Dans ce cas, les réactions sont conduites dans un mélange de solvants toluène et n- propanol.

L'eau n'est pas présente en début de réaction, et les auteurs proposent un mécanisme, dans lequel une espèce d'hydro- peroxyde de palladium transfère un atome d'oxygène, à un alcène coordonné (Figure 2.1). Ce mécanisme reflète un mécanisme « d'oxygénase » plutôt que « d'oxydase » et a été proposé dans d'autres réactions d'oxydation d'alcène, catalysées au palladium, qui utilisent des peroxydes d'alkyl ou de peroxyde d'hydrogène comme oxydant [69]. Dans ce type de réaction l'alcool primaire joue le rôle d'un cosubstrat et réduit le palladium (II) au palladium (0).

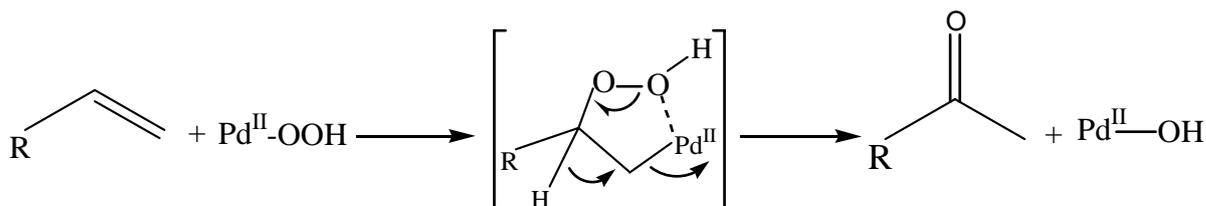
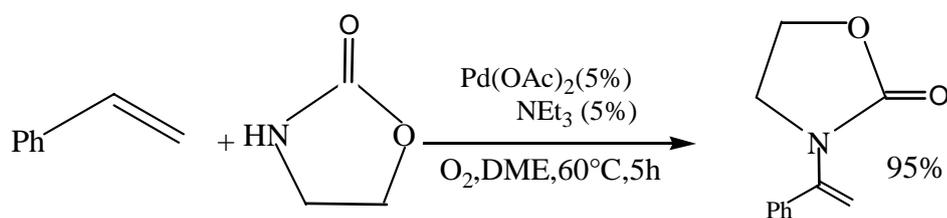


Figure 2.1 : Voie de transfert de l'atome d'Oxygène pour la formation de cétone méthylique à partir des alcènes terminaux.

2.1.4 Oxydation en présence du système Pd (OAc)₂/NEt₃

Plus récemment, Stahl et collaborateurs ont rapporté l'amination oxydative intermoléculaire du styrène avec divers nucléophiles d'azote (la pyrrolidinone, l'oxazolidinone, le phtalimide, et le *p*-toluènesulfonamide) [70]. Dans la plupart des réactions, une quantité catalytique de CuCl₂ (5 %) a été employée mais, un système catalytique sans cuivre a été également découvert (palladium 5 % (OAc)₂/5 % NEt₃) qui a les moyens d'amination oxydante de MARKOVNIKOV, dont le rendement est presque quantitatif (95 %), (Eq. 2.4). Le présent mécanisme continue à être étudié, cependant, les résultats suggèrent un rôle important pour la base de BRØNSTED dans ce dernier.



(2.4)

Ces réactions conduisent à des voies importantes pour le développement simultané et efficace de l'oxydation des alcènes en présence des nucléophiles hétéroatom.

Bäckvall et collaborateurs ont mené des études extensives sur le système Pd^{II} en présence de nucléophiles dans l'oxydation des diènes conjugués (Figure 2.2) [71].

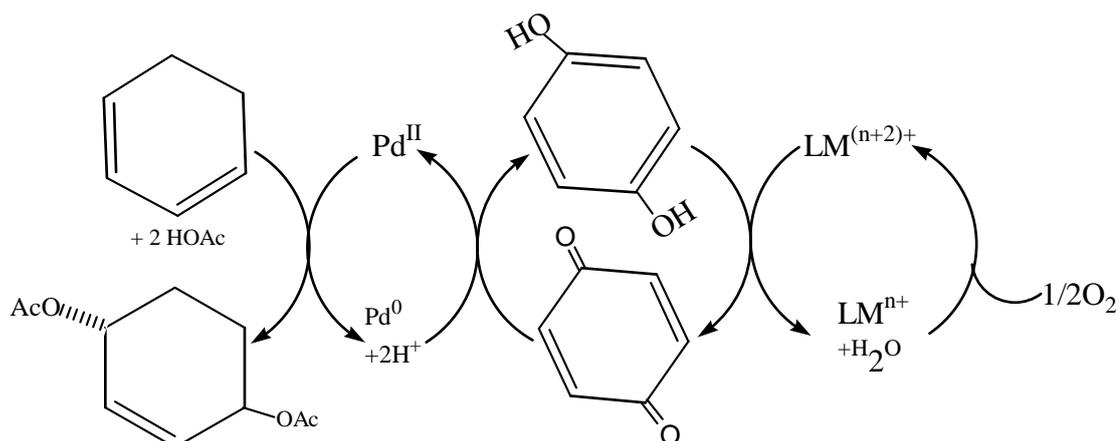
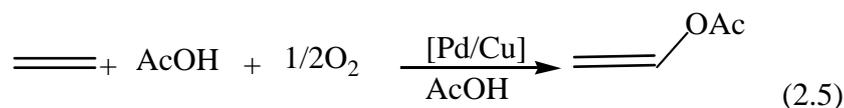


Figure 2.2 : Différentes étapes des systèmes catalytiques dans l'oxydation des 1,4 diènes.

2.1.5 Oxydation en présence du système Pd/Cu

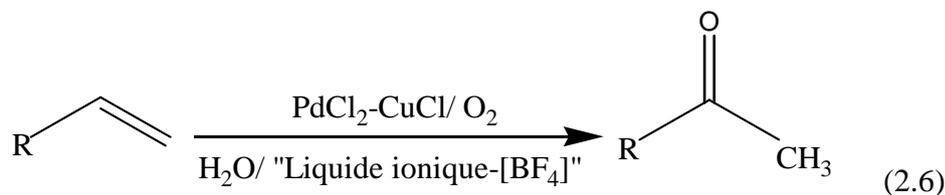
L'utilisation des nucléophiles autre que l'eau, dans l'oxydation des alcènes catalysés par palladium/cuivre, a rencontré peu de succès.

Les exemples les plus réussis sont des nucléophiles qui servent également comme solvant, par exemple, l'acide acétique et les alcools primaires Eq. (2.5) [66.b, 72].

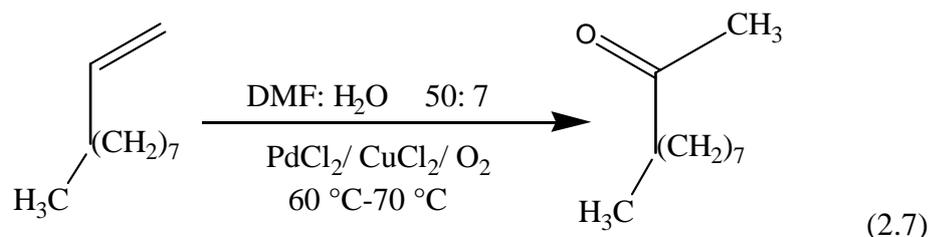


Réactions conduites avec les quantités approximativement égales d'alcène et de nucléophile, exigent généralement des quantités stoechiométriques en palladium ou d'oxydant secondaire, souvent le cuivre (II).

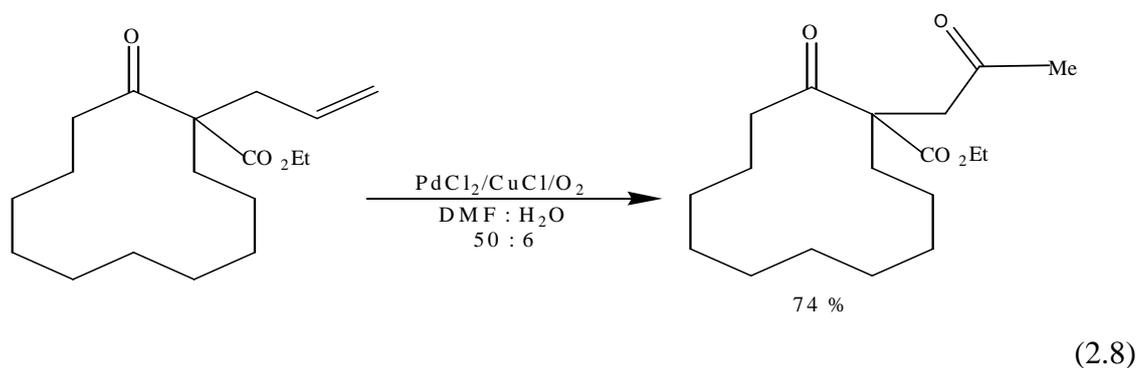
Ansari et al [73] ont montré que la combinaison du « liquide ionique-[BF₄]⁻ » et de l'eau est un excellent solvant dans la réaction d'oxydation de Wacker pour différents types d'oléfines (Eq. 2.6).



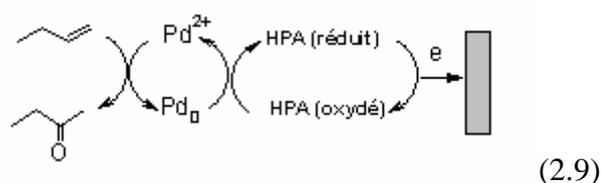
Clement et Selwitz [74] utilisent le DMF- eau comme solvant pour l'oxydation des oléfines supérieures tel que le 1-dodécène (Eq. 2.7) qui fournit le 2-dodécane avec un rendement de 87 %.



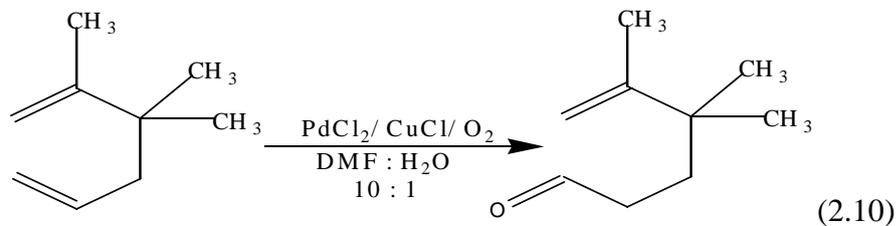
Tsuji et al. [75] ont élaboré une méthode générale de synthèse des dicétones-1,4 et 1,5- mettant en jeu un système de type Wacker, à partir des dérivés cétoniques insaturés pour obtenir des dicétones-1,4 (Eq. 2.8).



Kim et al. [76] ont élaboré l'utilisation d'électrode en milieu catalysé par l'acide phosphomolibdique comme hétéropolyacide (HPA). Ainsi, le 1-butène est oxydé en méthyléthylcétone par cette méthode électrochimique à 50 °C (Eq. 2.9).

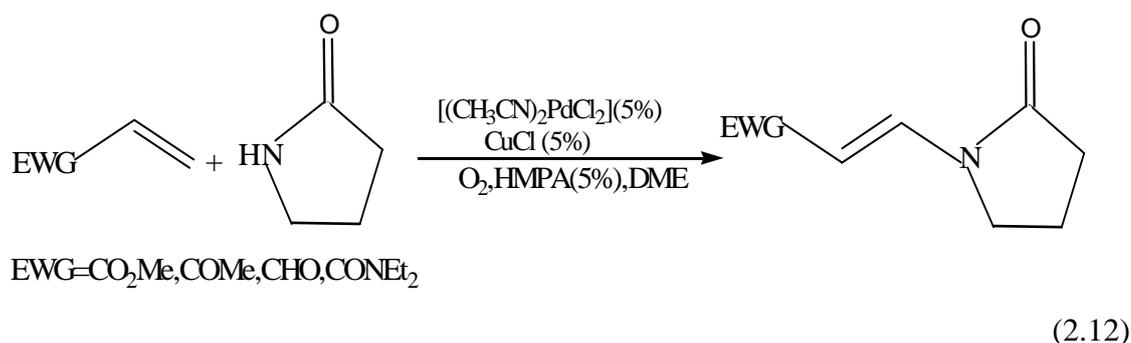
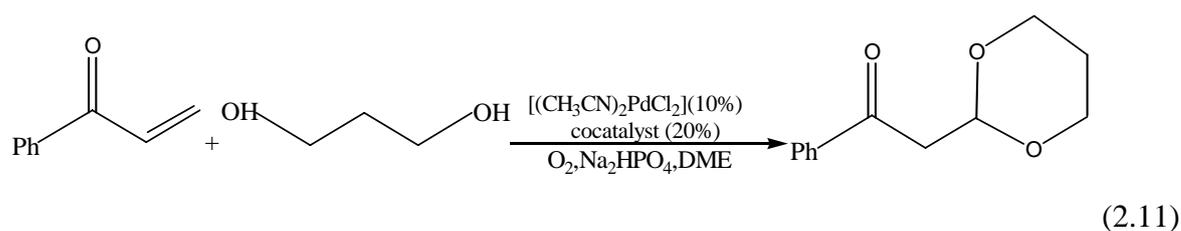


Ho et al. [77] ont montré que la présence d'une autre double liaison peut aussi renverser la régiosélectivité par interaction spatiale en formant des aldéhydes (Eq. 2.10).



2.1.6 Oxydation en présence du système $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2/\text{CuCl}$

Hosokawa, Murahashi, et collaborateurs ont décrit une série de réactions intermoléculaires aérobies d'oxydo- et d'aminopalladation à des alcènes à électron déficients [78-80]. Les alcools et les nucléophiles des dérivés d'amine (des amides et des carbamates) attaquent les alcènes à la position terminale, ayant pour résultat une addition conjuguée oxydante nette Eq. (2.11-2.12) (HMPA = hexa-méthylphosphoramide, EWG = electron-withdrawing group).



Les sels de cuivre (stoechiométrique ou cocatalytique) sont typiquement exigés, mais dans quelques cas, les réactions peuvent être réalisées en l'absence d'un cocatalyseur.

2.2 Oxydation des alcènes en phase hétérogène

2.2.1 Oxydation des oléfines terminales en présence du système nanocluster Pd_{2060} supporté sur TiO_2

K. Ebitani et al. [81] ont découvert une nouvelle méthode, pour la synthèse d'un nanocluster monodispersé de palladium ayant un mélange d'état de valence Pd^0 , Pd^{I} et Pd^{II} pour donner le $\text{Pd}_{2060}(\text{NO}_3)_{360}(\text{OAc})_{360}\text{O}_{80}$ noté Pd_{2060} .

Le cluster du Pd_{2060} cationique pourrait être immobilisé sur une surface TiO_2 . De ce fait, ces auteurs ont fourni un nouveau type de catalyseur hétérogène. Ils trouvent que le

cation nanocluster Pd₂₀₆₀, est un catalyseur efficace pour une oxydation du type WACKER des oléfines terminales supérieures, en phase liquide et en absence d'acide (Figure 2.3).

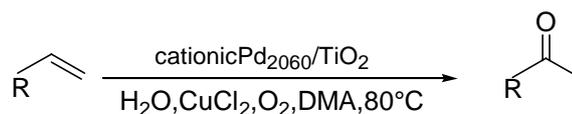


Figure 2.3 : Oxydation des oléfines terminales supérieures, en phase liquide.

2.2.2 Oxydation des oléfines terminales en présence du système (Pd zéolithes Y)

Plusieurs auteurs [82-85], ont étudié l'oxydation en phase hétérogène, de l'éthylène, et du propylène, en présence du système WACKER modifié Pd-Cu-zéolithe. Arai et al. [84] ont avancé un mécanisme réactionnel, comparable à celui établi, en phase homogène.

Pour les études [82-86], le Pd²⁺ est introduit dans la zéolithe, par échange cationique, grâce au complexe tétramine.

L'ammoniac est ensuite éliminé par un traitement thermique. Les différentes étapes catalytiques sont représentées dans la (Figure 2.4).

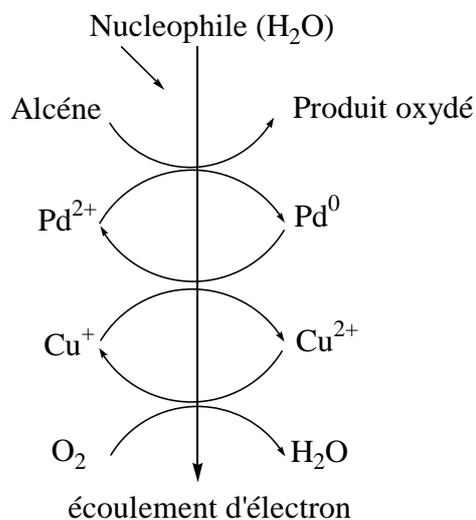
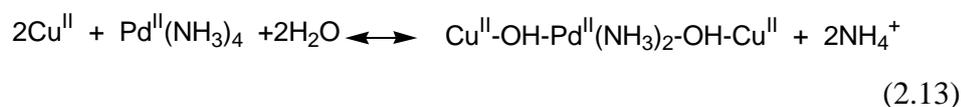


Figure 2.4 : Représentation schématique du concept WACKER

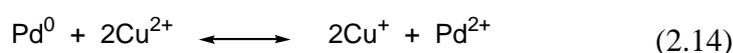
Cependant, Espeel et al. [87] introduisent simultanément, Pd et Cu, dans la zéolithe Y. Les ligands, NH₃, sont maintenus, afin de stabiliser le Pd (Eq. 2.13), le rapport atomique Cu/Pd est fixé à 2.



Ces auteurs montrent un réel potentiel catalytique du système Cu-Pd-zéolithe Y, dans l'oxydation de WACKER de 1-alcènes par le dioxygène, et le comparent au système classique PdCl₂-CuCl₂ en phase homogène.

Les influences de l'eau et de l'oxygène, ainsi que la pression partielle d'alcènes sur la vitesse d'oxydation, sont comparables, dans les systèmes hétérogènes et homogènes.

Des analyses spectroscopiques in situ, IR et ESR montrent que le site actif, est un complexe cationique trinuéculaire Cu-O-Pd-O-Cu, et que le cycle catalytique est semblable à celui de Wacker : reoxydation du Cu⁺ par le dioxygène, et du Pd⁰ par le Cu²⁺ (Eq. 2.14).



2.2.3 Oxydation des oléfines terminales en présence du système (Pd-montmorillonite)

Takato Mitsudome [88] a confirmé que le système catalytique « Pd-montmorillonite » est fortement efficace pour l'oxydation de wacker des oléfines terminales en cétones méthyliques correspondantes (Figure 2.5).

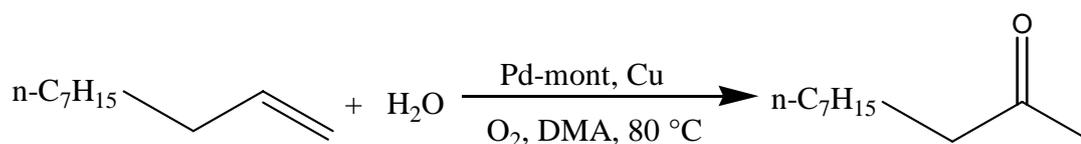


Figure 2.5 : Oxydation de wacker du 1-décène par le système "Pd-mont"

Dans notre laboratoire des systèmes Pd-montmorillonite sont utilisés comme catalyseur dans la réaction d'oxydation d'oléfines terminales. Ainsi la montmorillonite de Maghnia (Algérie) est modifiée par des polycations d'Al, d'Al-Ce, d'Al-La et l'Al-(Ce + La) pour élaborer des solides à larges pores et de bonne stabilité thermique. Ces échantillons pontés et échangés au palladium sont utilisés comme support catalytique dans la réaction d'oxydation du 1-octène par le dioxygène (en présence d'un solvant éthanol et de cocatalyseurs Cu^{II} et Li^I à 60 °C) [89]. Les résultats obtenus montrent que les activités des nouveaux systèmes catalytiques s'avèrent dépendantes des propriétés poreuses de la structure et de la surface spécifique du support. Les catalyseurs avec un plus grand volume de mésopores montrent des activités catalytiques plus élevées.

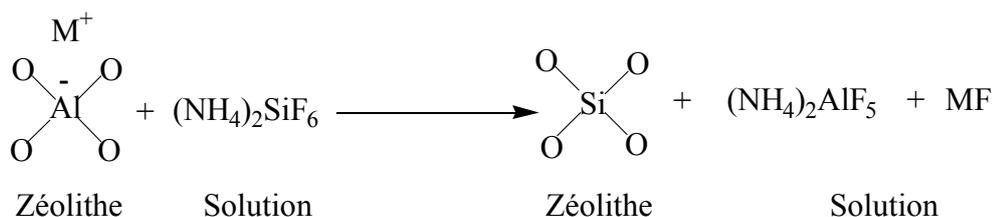
Ainsi l'activité catalytique augmente sensiblement quand le système "Pd / Mont-Al-Ce" est utilisé (rendement en cétone égale à 90 %). Par contre, la sélectivité en faveur de l'one-2 est meilleure, en présence du système "Pd/Mon-Al-La" (one-2 \approx 99 %). Ces résultats suggèrent que la présence du "La" conduit à une basicité en faveur de la sélectivité en one-2.

CHAPITRE 3 PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction

La sélectivité et la grande stabilité thermique des zéolithes désaluminées permettent leur utilisation, comme support catalytique ou comme catalyseur dans diverses réactions industrielles telles : le craquage, l'isomérisation et l'hydrocraquage [11-13, 90].

Il est avantageux d'obtenir des zéolithes désaluminées en utilisant des synthèses directes telles la désalumination de la zéolithe par l'hexafluorosilicate d'ammonium en solution aqueuse, à des températures relativement basses. Cette désalumination se fait selon la réaction :



L'aluminium est extrait de la charpente sous forme de complexe soluble $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_5$ et le silicium s'insère dans les lacunes aluminiques. La vitesse d'extraction d'aluminium ne doit pas être plus rapide que la vitesse d'insertion de silicium, car à un certain degré de désalumination, la structure est détruite.

3.2 Préparation de la zéolithe NH_4Y

Pour éviter, lors de la désalumination, la formation de NaF qui réagit avec la zéolithe NaY en entraînant une baisse de la cristallinité [91], on a échangé les cations sodium de la zéolithe par les cations ammonium.

La zéolithe NH_4Y est obtenue par deux échanges consécutifs de la zéolithe NaY par NH_4Cl (3 N) à 25 °C, pendant 24 h. La solution est ensuite lavée plusieurs fois, filtrée et séchée à l'étuve.

3.3 Préparation de la zéolithe NH₄Y désaluminée

10 g de la zéolithe NH₄Y sont mis en contact avec 900 cm³ d'acétate d'ammonium 0,8 M en agitation continue et préchauffées à 80 °C. Une solution de (NH₄)₂SiF₆ 0,5 M (45 ml) est ajoutée à ce mélange à un débit de 0,3 cm³/min. Cette concentration et cette vitesse d'addition permettent le contrôle du pH de la réaction, aux environs de 6. Après addition de l'héxafluorosilicate d'ammonium, la solution est laissée en agitation continue à 80 °C, pendant trois heures. La zéolithe est ensuite filtrée, lavée trois fois à l'eau chaude (80 °C), filtrée et séchée à l'étuve pendant 24 heures.

3.3.1 La zéolithe désaluminée, traitée à différents pH, avant l'échange au lanthane

Le lanthane et le calcium sont couramment utilisés dans l'élaboration des catalyseurs industriels seuls ou comme ajouts [92, 2]. D'une façon générale, la présence de cations multivalents dans un catalyseur zéolithique augmente sa stabilité thermique [3-4] et hydrothermique [2].

Nous avons essayé de saturer la zéolithe de lanthane avant d'échanger le palladium. Le lanthane a été introduit par échange ionique, selon deux protocoles expérimentaux.

La zéolithe désaluminée (NH₄Y₁₂D) est mise en contact avec des solutions à pH 3 et 11,8 à 80 °C, en agitation continue pendant 24 h. La solution est ensuite lavée plusieurs fois, filtrée et séchée. Après traitement acido-basique, cette zéolithe est mise en contact avec 500 ml d'une solution de nitrate de lanthane (10 % de lanthane dans 1 g du zéolithe Y), à 80 °C, pendant deux heures. L'échantillon est ensuite filtré, lavé à l'eau chaude (80 °C) et séché à 110 °C.

3.3.2 La zéolithe désaluminée, traitée à différents pH, après l'échange au lanthane

La zéolithe désaluminée (NH₄Y₁₂ D) est mise en contact avec 500 ml d'une solution de nitrate de lanthane (10 % de lanthane dans 1 g du zéolithe Y), à 80 °C, pendant deux heures. L'échantillon est ensuite filtré, lavé et séché à 110 °C. Après trois échanges successifs au lanthane, cette zéolithe est mise en contact avec des solutions au pH égal à 3, à 7 et à 11,8. La suite de la préparation se fait de la même façon que précédemment (3.3.1).

3.4 Préparation du précurseur Pd²⁺HY désaluminé

Le précurseur Pd²⁺HY désaluminé donne, après réduction, un catalyseur du type bifonctionnel associant :

- Une fonction acide : zéolithe HY désaluminée.
Ces supports présentent de multiples avantages, contrairement aux supports amorphes (silices ou silices alumines), notamment une meilleure stabilité thermique et une meilleure résistance aux poisons soufrés et azotés [93].
- Une fonction hydrogénante : Le palladium métal noble, est très utilisé en hydrocraquage.

3.4.1 Echantillons sans ajout

Le palladium cationique est introduit dans la zéolithe désaluminée par échange ionique, grâce au sel d'échange : le chlorure de palladium tétramine ([Pd(NH₃)₂]Cl₂). Celui-ci est obtenu par dissolution du chlorure de palladium dans l'ammoniaque [94-95], on obtient une solution incolore de pH 11,8.

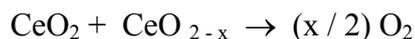


Il a été montré par Aouali [58] que l'utilisation du sel d'échange basique conduit à la précipitation des hydroxydes de palladium. Nous avons donc été amenés à préparer nos échantillons en ajustant à pH 7, la solution d'échange. Cette solution est laissée 24 h au contact de la zéolithe à 25 °C, sous agitation continue. La solution est ensuite filtrée sur verre fritté, lavée à l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorure, puis séchée une nuit à 110 °C dans une étuve. Pour chaque échantillon préparé, nous avons introduit 5 % du palladium, dans un 1 g de zéolithe.

3.4.2 Echantillon avec ajout

Plusieurs travaux [64, 96-102] ont montré que l'addition des métaux de terre rare, tels que le cérium, est un moyen favorisant une forte dispersion et l'accessibilité du métal noble dans une zéolithe.

Il est bien connu que le cérium augmente la capacité de stockage de l'oxygène des catalyseurs, en raison de sa capacité particulière à subir un cycles rapide de réduction/oxydation selon la réaction :



Ainsi, le cérium peut commander et maintenir l'oxydation du palladium et augmente les emplacements actifs et la mobilité de l'oxygène, ce qui mène à une augmentation de l'activité catalytique.

K. Sun et al. [103] ont suggéré que l'addition du La dans le système Pd/CeO₂ augmente la réduction du CeO₂.

Nous avons essayé de saturer la zéolithe au cérium et/ou lanthane (cations connus pour stabiliser en température la structure de la zéolithe et pour favoriser une bonne dispersion) avant d'échanger le palladium.

Les supports contenant du cérium et/ou du lanthane ont été préparés par imprégnation successive de la zéolithe NH₄Y₁₂ désaluminée d'une solution de sel approprié (nitrates de cérium ou nitrates de lanthane).

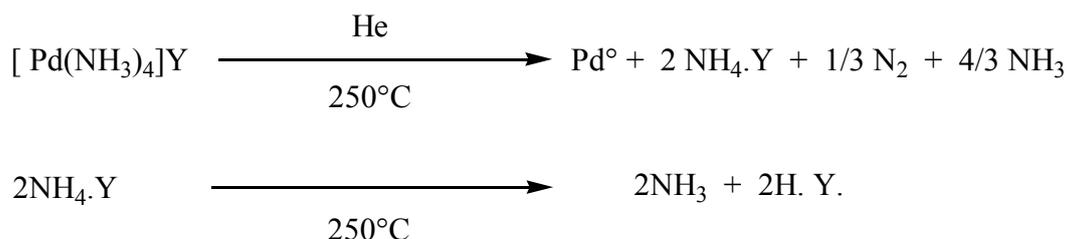
a. La zéolithe NH₄Y₁₂ désaluminée est mise en contact avec 500 ml d'une solution de nitrate de cérium (10 % du cérium dans 500 ml de la solution d'acide nitrique (4 M)) et ou 500 ml de la solution de nitrate de lanthane (les teneurs du lanthane sont de 10 %, 5 % et 2,5 % en poids) à 80 °C pendant deux heures. L'échantillon est ensuite filtré, lavé et séché à 110 °C pendant une nuit. Après trois échanges successifs au cérium et au lanthane, le palladium est introduit sous forme [Pd(NH₃)₄]Cl₂ à pH 7.

b. La zéolithe NH₄Y₁₂ désaluminée est mise en contact avec 500 ml de solution de nitrate de Cérium (10 %), (en absence de solution d'acide nitrique). La suite de la préparation se fait dans les mêmes conditions que précédemment (3.4.2.a).

3.4.3 Prétraitement des échantillons après échange

Le catalyseur, préparé par échange ionique à partir du complexe [Pd (NH₃)₄]Cl₂, contient une quantité importante d'ammoniac qui doit être éliminée dans des conditions telles qu'il n'y ait pas de réduction des ions palladium, car cela entraînerait la migration et l'agglomération des atomes métalliques ainsi formés.

Reagan et al. [104] ont étudié en détail la décomposition des différents complexes aminés du platine et du palladium et proposent le schéma suivant en ce qui concerne [Pd(NH₃)₄]Cl₂, décomposé sous atmosphère inerte d'hélium, avec apparition du palladium métallique :



Ces auteurs trouvent aussi une importante réduction des ions palladium (30 %), même après calcination sous air, ce qui doit être lié à leurs conditions expérimentales : un régime de température linéairement croissant très rapide (120 °C/h) en système clos. Il faut supposer qu'en l'absence d'entraînement par un flux gazeux, les molécules d'ammoniac libérées par la décomposition brutale du complexe sont en mesure de réduire les cations Pd²⁺ voisins, bien que l'atmosphère soit initialement oxydante.

Nous référant aux travaux de Bergeret et al. [105], nous avons adopté un protocole de calcination combinant une montée très lente en température (dans notre cas 13 °C/h) avec un flux continu d'oxygène (≈ 5 l/h). La température finale de calcination est de 300 °C et elle est maintenue pendant 6 heures.

Soulignons que la valeur de cette température finale joue, d'ailleurs, un grand rôle dans la localisation et la taille des particules métalliques obtenues après réduction ultérieure par l'hydrogène. Pour le platine, des résultats publiés par Gallezot [106] et Naccache [107], montrent que la meilleure dispersion est obtenue après calcination à 300 °C (particules entre 6 et 13 Å) tandis qu'une calcination à 500 °C donne des cristallites d'environ 20 Å, après réduction.

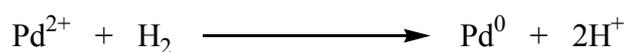
3.4.4 Réduction des échantillons par l'hydrogène moléculaire

De nombreuses études sont consacrées au système Pd/zéolithe, vu son intérêt économique en tant que catalyseur d'hydrocraquage. Gallezot, en particulier a effectué d'importants travaux, démontrant l'influence des conditions de prétraitement et de réduction sur la taille et la localisation des particules métalliques formées [94, 105, 108].

Travaillant sur des zéolites Y peu acides, il a observé que la présence de ligands résiduels NH₃ ou H₂O, en plus ou moins grand nombre selon la température de calcination, déterminait la localisation des cations et leur mobilité pendant la réduction.

Lorsque la zéolithe est stabilisée par désalumination, Spector [8.b] a montré que l'interaction des ions Pd^{2+} avec la charpente zéolithique était plus forte. Dans ces conditions la réduction à 150 °C est incomplète et il faut augmenter la température au (delà) de 300 °C. Selon la nature du complexe d'échange et les conditions de traitement, les ions Pd^{2+} peuvent se trouver localisés non seulement dans les sites I' mais également en site I et dans ces conditions ne se réduisent qu'après 500 °C [109]. Ces résultats peuvent être attribués comme nous l'avons déjà signalés aux différences d'intensité et de distribution du champ électrostatique dans les cavités suivant l'arrangement des tétraèdres AlO_4^- , SiO_4 dans les fenêtres hexagonales des prismes et dans celle des autres cavités. Aouali [58] a montré par diffraction des RX, qu'à 150 °C seuls les ions Pd^{2+} des supercages sont réduits.

La réduction des catalyseurs Pd/HFAU sous hydrogène est plus active que ceux simplement calcinés sous débit d'air [63]. La dispersion de palladium peut être augmentée par la calcination soignée dans l'oxygène et la réduction lente des zéolites échangés en métal noble [64].



Compte tenu de toutes ces observations, les précurseurs Pd^{2+}HY stabilisés que nous avons préparés ont été réduits en dynamique à 300 °C avec une montée de température très lente 13 °C/h et un flux d'hydrogène de 5 l/h.

3.5 Caractérisation des catalyseurs préparés

Au cours de cette étude nous avons utilisé la diffraction des rayons X et l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

3.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique d'analyse propre aux composés cristallins, utilisés pour la détermination des paramètres structuraux.

Les spectres de diffraction de rayons X sur poudre, présentés dans cette étude, ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS, type PW1701, doté d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de Nickel, utilisant une raie $\text{K}\alpha$ cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

3.5.2 Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'analyse de nos échantillons par l'IR-TF, est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de FOURIER du type GENESIS II. Nos échantillons sont d'abord séchés, puis pastillés par addition de bromure de potassium à raison de 1 mg pour 250 mg de KBr.

3.6 Résultats et discussions

3.6.1 Etude par diffraction des rayons X

3.6.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X de la zéolithe Y désaluminée

Skeels et Breck [26], ont trouvé que la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ entraîne une augmentation de la stabilité thermique.

En effet, si le taux de l'extraction d'aluminium est très rapide comparé à l'insertion de silicium, la structure devient très instable avec écroulement après un certain degré de désalumination [29]. Les caractéristiques des différentes zéolithes désaluminées préparées sont regroupées dans le tableau 3.1 :

Tableau 3.1 : Caractéristiques des zéolithes désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Echantillons	Cristallinité % ^a	Paramètre de maille (Å)	(Si/Al) _{DRX} ^b
NH ₄ Y	100	24,73	2,12
NH ₄ Y ₁₂ D	47	24,48	3,85
NH ₄ Y ₅₄ D	35	24,49	3,74

^a. La cristallinité est mesurée par comparaison de l'intensité de la raie de diffraction (5, 3, 3) avec celle de la zéolithe de départ [110].

^b. Le rapport Si/Al de la charpente est déduit à partir du paramètre de maille par la formule [106].

$$\text{Si/Al} = (43,7 - 1,65 a) / 2 (a - 24,05)$$

On remarque (Tableau 3.1) une baisse de la cristallinité par rapport à la zéolithe de départ. On remarque également que la cristallinité augmente quand on passe de la zéolithe Y₅₄ à la zéolithe Y₁₂ désaluminée. Les paramètres de maille diminuent avec la désalumination (Tableau 3.1).

3.6.1.2 Comportement d'une zéolithe désaluminée après traitement chimique à différents pH

La zéolithe NH_4Y_{12} , désaluminée selon le mode opératoire précédent, est mise en contact avec des solutions à pH 3, 7 et 11,8 à 80 °C, en agitation continue pendant 24 h. La solution est ensuite lavée plusieurs fois, filtrée et séchée.

Nous constatons que les spectres de diffraction sont différents en fonction des pH du traitement. Un traitement alcalin à pH 11,8 entraîne une désorganisation importante de la zéolithe. A pH = 3 le spectre est dans l'ensemble identique à celui de pH = 7.

Le tableau 3.2 montre que le rapport Si/Al reste inchangé quand on passe de pH 7 à pH 3, ce qui indique qu'un traitement acide à pH 3 n'entraîne pas de désaluminisation supplémentaire. Ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la bibliographie [91, 111]. Ceci nous permet donc de conclure que le traitement acide ne provoque pas l'extraction de l'aluminium du réseau. Par contre le traitement alcalin provoque une réinsertion partielle de l'aluminium dans le réseau.

Tableau 3.2 : Caractéristiques des zéolithes Y_{12}D . Influence du pH du traitement chimique

Echantillon NH_4Y_{12}	Cristallinité % ^a	Paramètre de maille (Å)	(Si/Al) _{DRX}
pH = 3	48	24,48	3,85
pH = 7	46	24,48	3,85
pH = 11,8	42	24,50	3,64

^a. La cristallinité est mesurée par comparaison de l'intensité de la raie de diffraction (5, 3, 3) avec celle de la zéolithe de départ [110].

$$C = (N_{\text{Ali}} - N_{\text{Alf}}) / N_{\text{Ali}}$$

Où N_{Ali} : Aluminium dans la zéolithe d'origine

N_{Alf} : Aluminium de la charpente dans la zéolithe après désaluminisation.

Une étude [112] a montré un comportement différent, vis-à-vis de ces mêmes traitements chimiques d'une zéolithe de même rapport Si/Al et désaluminée par traitement hydrothermique. Un traitement acide jusqu'à pH = 2,9 amorphie partiellement la zéolithe.

Hey [113] a observé qu'un traitement chimique inférieur à pH = 1 d'une zéolithe désaluminée par échange à SiCl_4 entraîne une baisse de la porosité et de la cristallinité de celle-ci.

La zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ a été complètement détruite par traitement acide à $\text{pH} = 2,5$ [111] et à $\text{pH} = 1,5$ [114]. Elle subit une forte dégradation par un traitement en milieu alcalin ($\text{pH} = 11,8$). L'introduction de calcium conduit à améliorer la stabilité de zéolithe dans l'acide et en milieu basique [111].

Il a été montré que la stabilité de la zéolithe désaluminée par l'acide ou par la base dépend du taux et du mode de désalumination [112, 115].

Dans un milieu basique (NaOH), Breck et Skeels [51] ont observé que la désalumination de la zéolithe par traitement hydrothermique conduit à l'insertion d'Al extra- réseau présent dans ces zéolithes stabilisées. Sous traitement par KOH, Liu et coll. [116] ont remarqué que le rapport, Si/Al de la zéolithe Y désaluminée redevient comparable à celui de la zéolithe initiale. Ces observations « insertion d'aluminium extra- réseau » ont été confirmées par Hamdan et coll. [117], Zhang et coll. [23] et Calsavara et coll. [118].

Sano et coll. [119-120] ont indiqué que le traitement acide conduit à la réinsertion d'aluminium extra- réseau dans la zéolithe HZSM₅ désaluminée. En contradiction avec ces résultats, Omegna et coll. [121] ont montré que la réinsertion d'aluminium extra- réseau ne peut pas se produire dans un milieu acide, mais c'est l'extraction d'aluminium extra- réseau qui se produit, d'où la formation d'aluminosilicate amorphe.

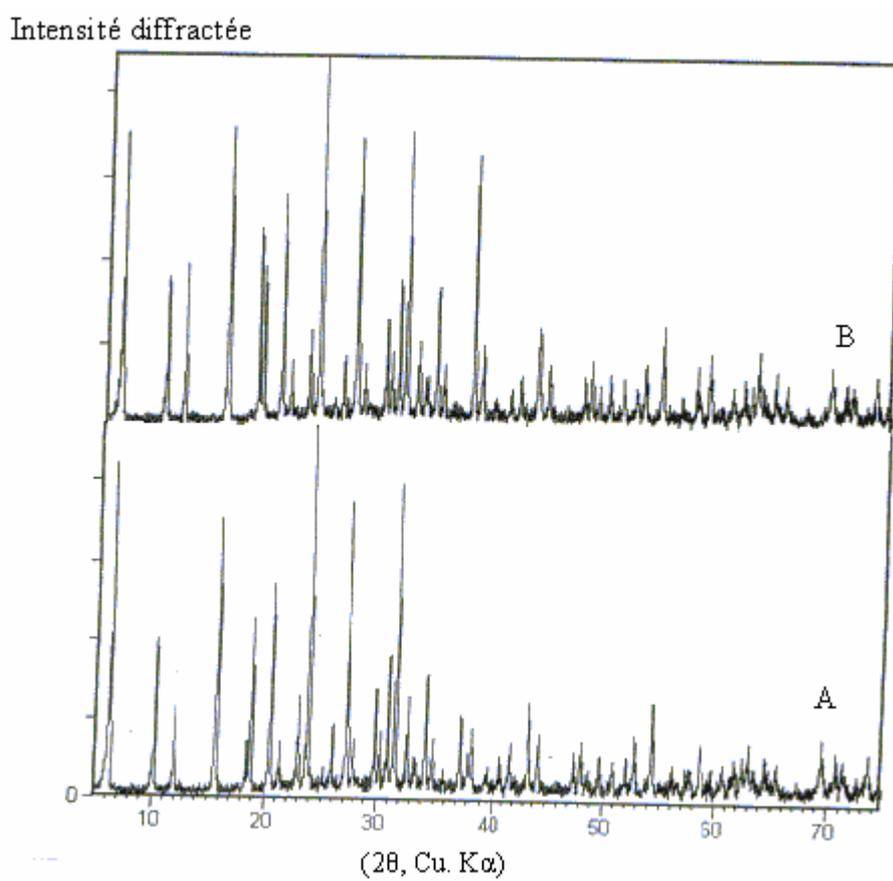


Figure 3.1 : Spectre de diffraction des rayons X : (A) $\text{NH}_4\text{Y}_{54}\text{D}$ et (B) $\text{NH}_4\text{Y}_{12}\text{D}$

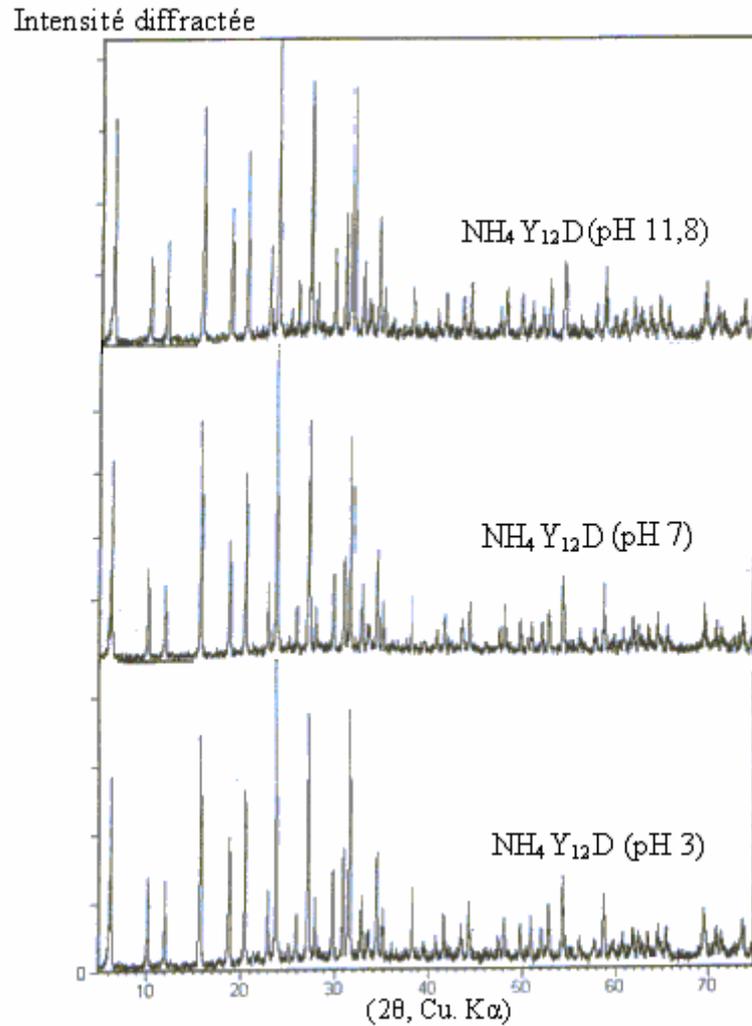


Figure 3.2 : Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe $Y_{12}D$, traitée à différents pH.

3.6.1.3 Le comportement de la zéolithe désaluminée traitée à différents pH, avant et après l'échange au lanthane

L'étude par diffraction des rayons X des zéolithes NH_4Y_{12} désaluminées par l'hexafluorosilicate d'ammonium et échangées au lanthane a permis de suivre son évolution en fonction du traitement à différents pH, avant et après l'échange au lanthane. Les résultats de la diffraction par les RX sont regroupés dans le tableau 3.3 et les diffractogrammes sont représentés par les figures (3.3) et (3.4).

Tableau 3.3 : Caractéristiques de la zéolithe Y₁₂D, traitée à différents pH, avant et après l'échange au lanthane.

Echantillons	Cristallinité %	Paramètre de maille (Å)	Si/Al
LaY ₁₂ D	29	24,55	3,19
LaY ₁₂ D (pH=3 après. Ech)	35	24,52	3,45
LaY ₁₂ D (pH=3 avant. Ech)	38	24,53	3,36
LaY ₁₂ D (pH=7 après. Ech)	43	24,54	3,27
LaY ₁₂ D (pH=11,8 après. Ech)	42	24,45	4,20
LaY ₁₂ D (pH=11,8 avant. Ech)	26	24,58	2,97

L'analyse par diffraction aux rayons X a permis de confirmer que la structure cristalline de la zéolithe HY n'a pas été modifiée par l'introduction du cation La, au sein de la zéolithe (Fig. 3.3, 3.4).

L'introduction du lanthane dans la zéolithe Y₁₂ désaluminée par l'héxafluorosilicate d'ammonium avant le traitement à pH, entraîne un accroissement de la cristallinité. La désalumination de la zéolithe Y₁₂ suivi d'un échange au lanthane après le traitement à pH entraîne une baisse de la cristallinité (Tableau 3.3).

L'introduction du La³⁺ avant le traitement basique améliore la stabilité de la zéolithe.

Herreros [122] et Y. Li [123] ont montré que l'introduction du lanthane améliore la stabilité chimique de la zéolithe. Cette augmentation de la stabilité chimique est probablement liée à la formation des complexes stables entre les cations et les atomes d'oxygène du réseau, ce phénomène est aussi observé dans le cas de l'introduction dans la charpente zéolithique du calcium au lieu du lanthane [111].

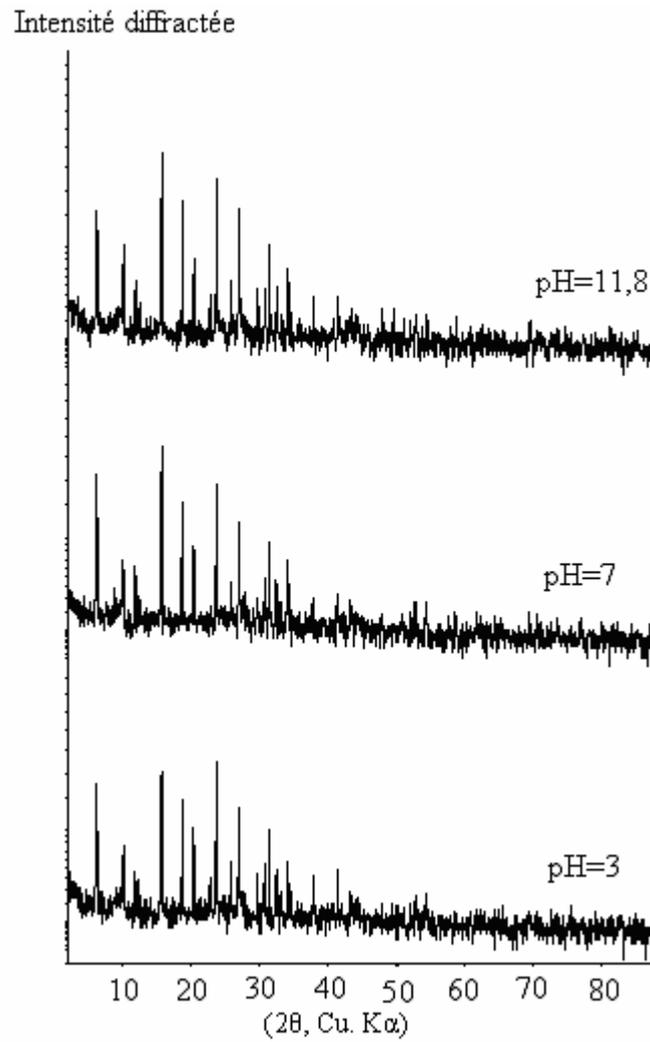


Figure 3.3 : Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y₁₂D échangée au lanthane avant le traitement à différents pH.

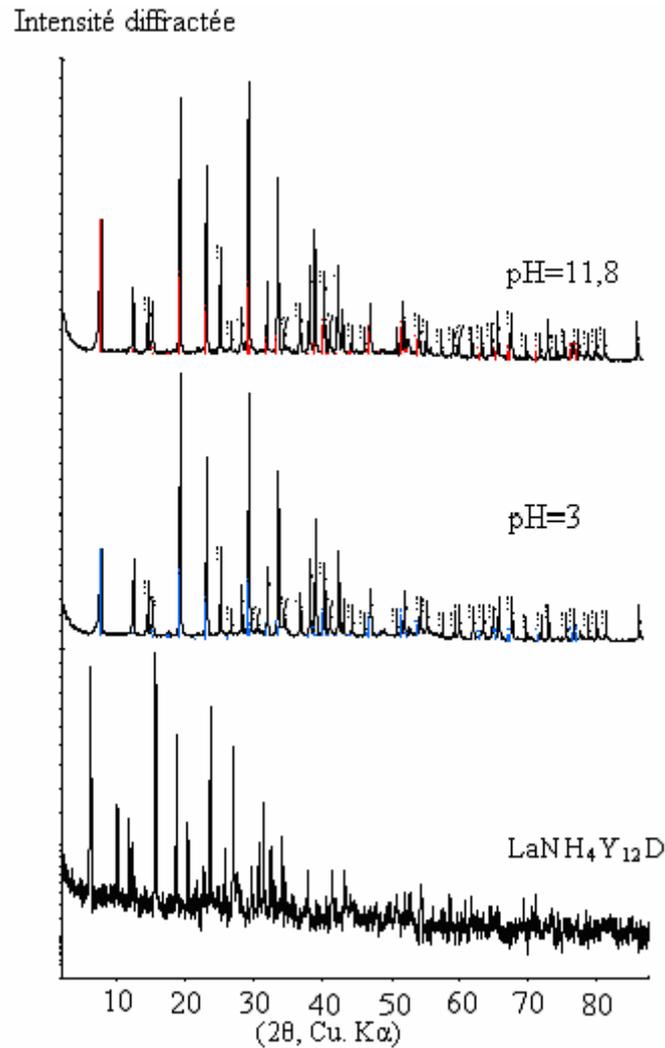


Figure 3.4 : Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe $Y_{12}D$ échangée au lanthane après le traitement à pH.

3.6.1.4 Le comportement de la zéolithe après imprégnation au palladium

➤ Influence de la désalumination

L'étude par diffraction des rayons X des zéolithes NH_4Y non désaluminées et des zéolithes NH_4Y désaluminées par l'héxafluorosilicate d'ammonium, imprégnées au palladium (5 %) et calcinées a permis de suivre son évolution en fonction de la désalumination. Les résultats sont regroupés dans le tableau (3.4) et les spectres de diffraction aux RX sont représentés par les figures (3.5) et (3.6).

Tableau 3.4 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la zéolithe Y₁₂D, imprégnée, calcinée et réduite.

Echantillons	Cristallinité %	Paramètre de maille	Si/Al
PdHY ₁₂ D	38	24,55	3,19
PdHY ₁₂	16	24,67	2,41
PdHY ₅₄ D	38	24,52	3,45
PdHY ₅₄	24	24,64	2,58

Le tableau (3.4) montre que la désaluminisation de la zéolithe Y par (NH₄)₂SiF₆, imprégnée au palladium, calcinée et réduite entraîne une augmentation de la cristallinité par rapport à la zéolithe non désaluminée. Nous remarquons également (Tableau 3.4) une diminution de paramètres de la maille lorsqu'on passe de la zéolithe non désaluminée, imprégnée au palladium et réduite, à la zéolithe désaluminée, imprégnée au palladium et réduite. La substitution de l'aluminium dans la charpente par le silicium plus petit produit une réduction du paramètre de maille.

Les pics de PdO apparaissent dans le catalyseur réduit par H₂ à 300 °C, à 2 θ égale 40,1, 46,7 et 68,1 °, correspondant au (111), (200) et (220) respectivement [124]. Yushui [124] à trouvé que les pics caractéristiques de diffraction des particules en métal dans les catalyseurs calcinés à 200 et à 300 °C, ne sont pas observés, qui indiquent que les espèces de palladium sont fortement dispersées dans les supports du zéolithe ZSM5. Les pics de PdO apparaissent dans le catalyseur calciné à 400 °C, à 2 θ égale 33,9, 41,9 et 54,8 ° correspondant au (101), (110) et (112) respectivement.

Les pics (111), (200) et (220) de nos catalyseurs réduits par H₂ à 300 °C sont faiblement détectés, ce qui prouve que nos espèces de palladium ont une bonne dispersion sur les supports zéolithiques.

➤ Influence du pH

Au cours des préparations des catalyseurs zéolithiques, nous avons suivi l'évolution cristallographique d'une zéolithe NH₄Y₁₂ désaluminée par (NH₄)₂SiF₆ et mise en contact avec des solutions de pH variant de 3 à 11,8 avant et après l'échange au lanthane, imprégnée au palladium, calcinée et réduite. Les résultats sont regroupés dans le tableau (3.5) et les spectres de diffraction des RX sont représentés par les figures (3.7, 3.8).

Tableau 3.5 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la zéolithe Y₁₂D, échangée au lanthane avant et après le traitement à pH, imprégnée au palladium, calcinée et réduite.

Echantillons	Cristallinité	Paramètre de maille	Si/Al
LaPdHY ₁₂ D (pH = 3 après. Éch)	39	24,50	3,64
LaPdHY ₁₂ D (pH = 3 avant. Ech)	42	24,51	3,54
LaPdHY ₁₂ D (pH = 7 après. Ech)	34	24,52	3,45
LaPdHY ₁₂ D (pH = 11,8 après. Ech)	33	24,54	3,27
LaPdHY ₁₂ D (pH = 11,8 avant. Ech)	35	24,57	3,04

La désalumination de la zéolithe par l'héxafluorosilicate d'ammonium suivie d'un échange au lanthane après le traitement à pH = 3 entraîne un accroissement de la cristallinité.

➤ Influence du cérium et du lanthane

Les résultats de la diffraction par les RX sont regroupés dans le tableau (3.6) et les diffractogrammes sont représentés par la figure (3.10).

Tableau 3.6 : Caractérisation par diffraction des rayons X de la zéolithe Y₁₂D, échangée au Ce, La et imprégnée au palladium, calcinée et réduite.

Echantillons	Cristallinité %	Paramètre de maille	Si/Al
PdHY ₁₂ D	38	24,55	3,19
LaPdHY ₁₂ D	36	24,55	3,19
CePdHY ₁₂ D	35	24,54	3,27
CeLa(5 %)PdHY ₁₂ D	35	24,52	3,45
CeLa(2,5 %)PdHY ₁₂ D	32	24,52	3,45

La comparaison des spectres de diffraction des échantillons (Fig. 3.9, 3.10) montre que la zéolithe Y a été complètement détruite par un traitement plus acide (le nitrate de cérium dans une solution d'acide nitrique 4 M), ce qui est en accord avec la bibliographie (Ch. 3.6.1.2). Jiang [125] montre que les valeurs de pH > 2,3 de la solution, la zéolithe Y perdra sa cristallinité, c.-à-d. plus la solution acide augmente, la structure de la zéolithe Y sera cassé.

On conclue que le contrôle du pH, lors de la préparation des catalyseurs zéolithiques, surtout lors de l'échange cationique, est très important car les propriétés finales de la zéolithe dépendent de ce paramètre.

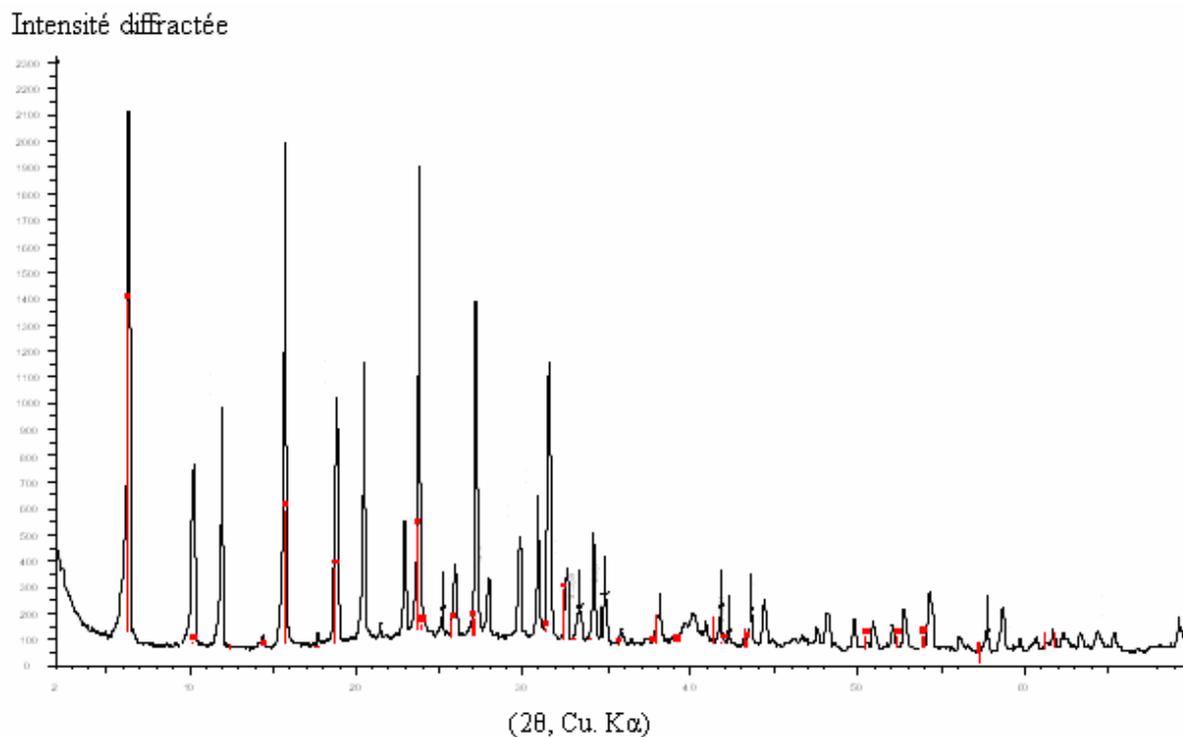


Figure 3.5 : Spectre de diffraction des rayons X de la zéolithe Y₁₂D, imprégnée au Pd (II), calcinée est réduite.

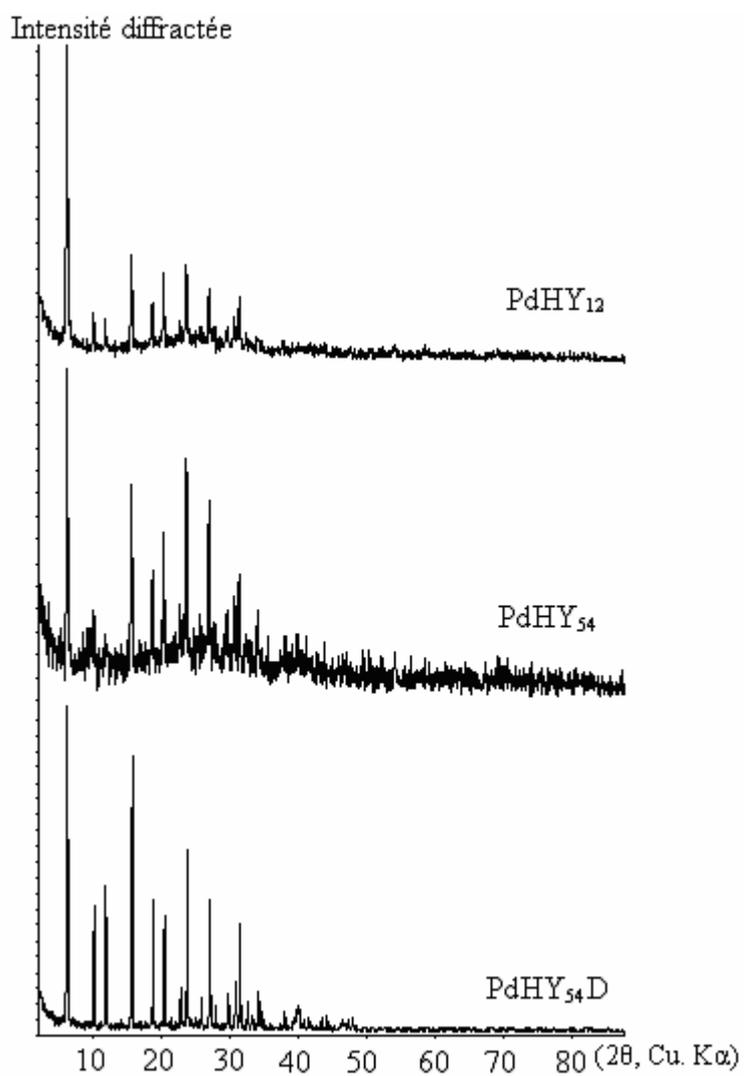


Figure 3.6 : Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe désaluminée et non désaluminée, imprégnée au Pd (II), calcinée est réduite.

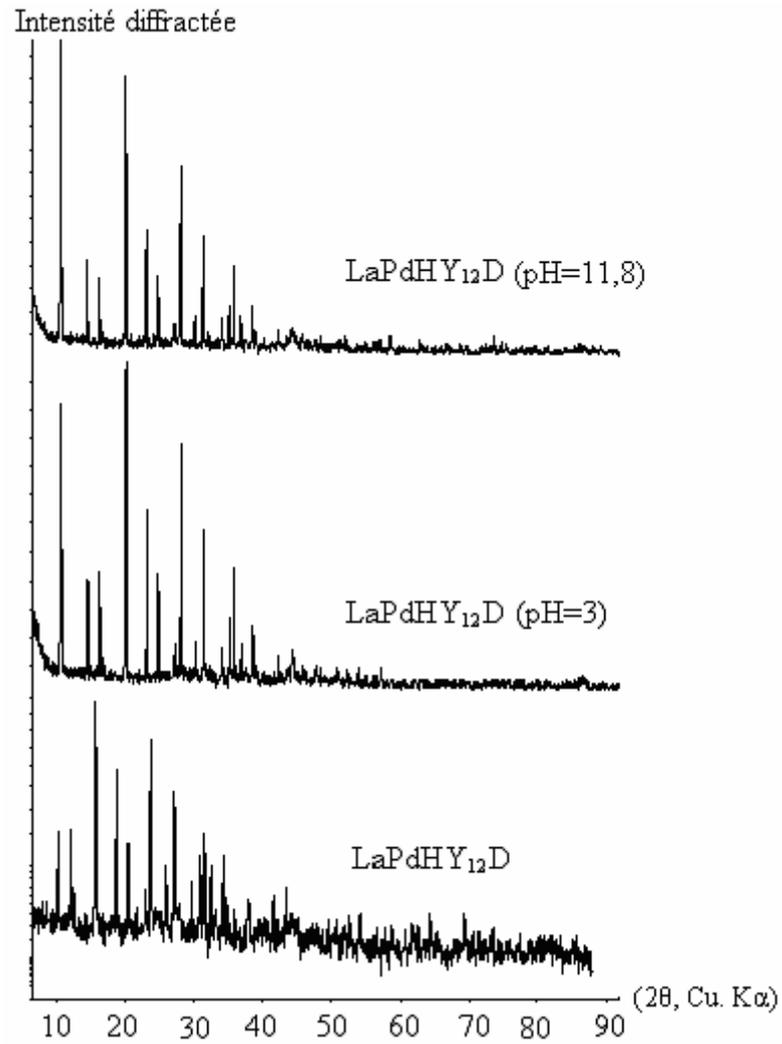


Figure 3.7 : Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y_{12}D échangée au lanthane après le traitement à pH, imprégnée au Pd (II), calcinée et réduite.

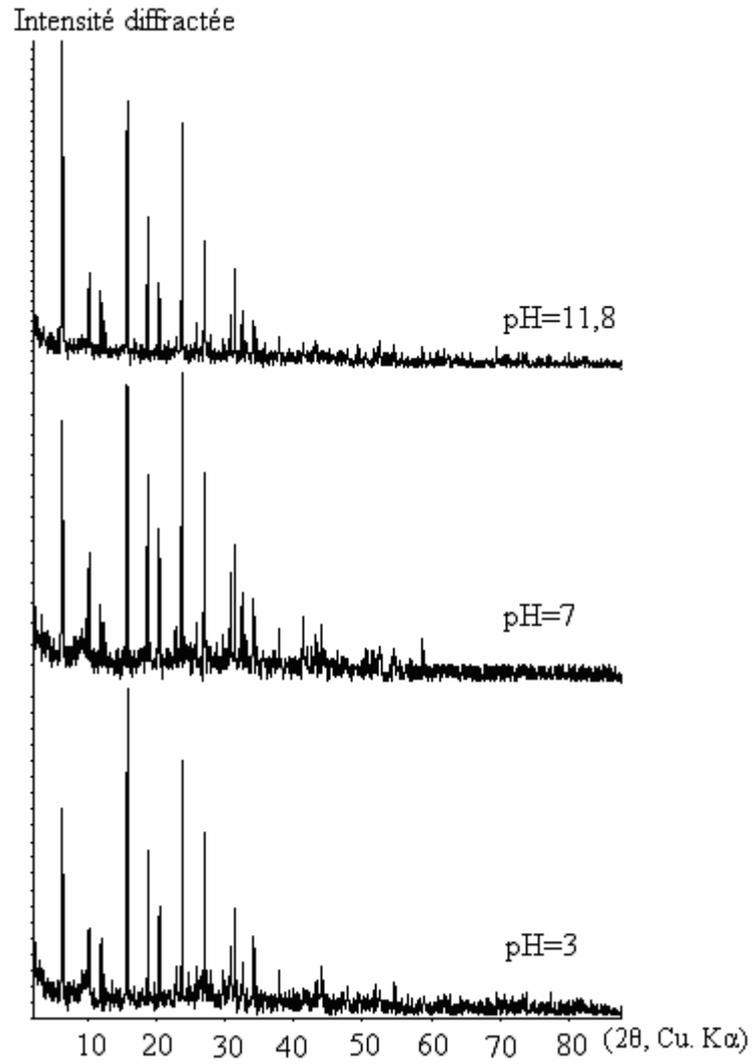


Figure 3.8 : Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y₁₂D échangée au lanthane avant le traitement à différents pH, imprégnée au Pd (II), calcinée et réduite.

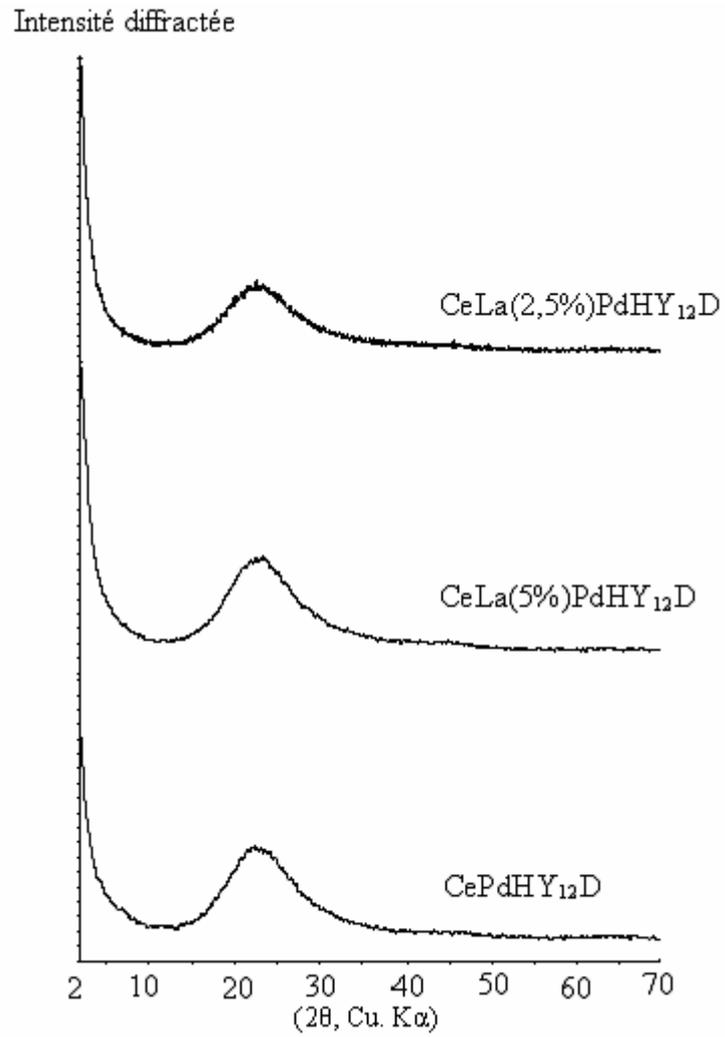


Figure 3.9 : Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe échangée au cérium et/ou lanthane (en présence de HNO₃), imprégnée au palladium, calcinée et réduite.

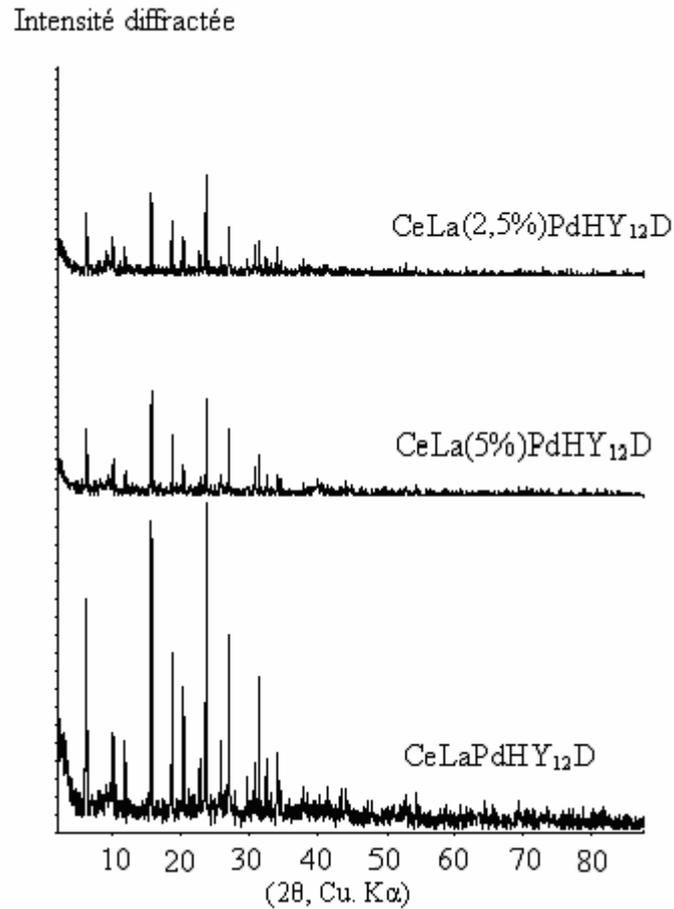


Figure 3.10 : Spectres de diffraction des rayons X de la zéolithe Y₁₂D modifié au cerium et/ou lanthane (en absence de HNO₃), imprégnée au Pd (II), calcinée et réduite.

3.6.2 Etude par spectroscopie IRTF

3.6.2.1 Influence de la désalumination

Nous avons étudié par spectroscopie infra rouge la zéolithe NH₄Y désaluminée par l'héxafluorosilicate d'ammonium et non désaluminée dans le domaine 1200-300 cm⁻¹.

Les résultats son regroupés dans le tableau 3.7 :

Tableau 3.7 : Caractérisation par IRTF de la zéolithe désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Echantillons	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}}$	Paramètre de maille	Elongation asymétrique TO (cm^{-1})	Elongation symétrique TO (cm^{-1})	Anneau de 6 côtes (cm^{-1})
NH_4Y_{12}	2,58	24,75	1016,87	786,81	574,68
$\text{NH}_4\text{Y}_{12}\text{D}$	5,32	24,48	1047,08	808,10	588,18
NH_4Y_{54}	2,69	24,72	1018,86	794,27	575,50
$\text{NH}_4\text{Y}_{54}\text{D}$	4,96	24,49	1044,68	806,10	588,18

T : représente Al ou Si

$$N_{\text{Al}} = 192 / (1 + \text{Si}/\text{Al}) \quad [126]$$

$$N_{\text{Al}} = 0,766 (1086,7 - \gamma_1) \quad \text{avec } \gamma_1 \text{ est la fréquence d'élongation asymétrique} \quad [127].$$

L'examen du tableau 3.7 montre :

- ❖ Un déplacement vers les fréquences plus élevées de la bande d'élongation, asymétrique lorsqu'on passe de la zéolithe non désaluminée à la zéolithe désaluminée. Ce déplacement est de $30,21 \text{ cm}^{-1}$ pour la zéolithe NH_4Y_{12} , il est de $25,82 \text{ cm}^{-1}$ pour la zéolithe NH_4Y_{54} (Tableau 3.7). Cette bande est sensible au rapport Si/Al de la charpente quand le rapport Si/Al de la zéolithe augmente, cette bande est déplacée vers des fréquences plus élevées [128].
- ❖ Un déplacement vers les fréquences plus élevées de la bande d'élongation symétrique lorsqu'on passe de la zéolithe non désaluminée à la zéolithe désaluminée. Ce déplacement est de $21,29 \text{ cm}^{-1}$ pour la zéolithe NH_4Y_{12} et seulement de $11,83 \text{ cm}^{-1}$ pour la zéolithe NH_4Y_{54} (Tableau 3.7). Cette bande est plus sensible à la teneur globale en SiO_2 de la charpente [26], ce qui implique probablement la formation de SiO_2 au coure de la désalumination.

La désalumination par l'héxafluorosilicate d'ammonium est également confirmé par des analyses de l'IRTF (Fig. 3.11). Les décalages vers les fréquences plus élevées de la bande d'élongation asymétrique et la bande d'élongation symétrique des spectres de l'IRTF de la zéolithe Y indiquent un rapport de Si/Al plus élevé, semblable au résultat observé dans la bibliographie [26, 114, 128].

Des déplacements similaires dans des zéolithes Y, de rapport Si/Al variables, ont été observés par Kisselev et Lygin [129], Zhdanow et coll. [130], Wright, Rupert et

Granquist [131] et Sherzer [132] le déplacement de cette bande dépend du mode de désalumination.

Il a été trouvé que la bande aux environs de 550 cm^{-1} est caractéristique de l'aluminium en position octaédrique [133]. Cet aluminium est attribué à l'aluminium extra- réseau.

Les zéolithes désaluminées ont également été très étudiées dans la région de vibration des hydroxyles $3800\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. La désalumination entraîne l'apparition de plusieurs types de groupes OH [134] :

- Les hydroxyles fortement acides avec des bandes à 3630 et à 3560 cm^{-1} sont analogues aux hydroxyles structuraux de la zéolithe Y (bande 3630 et 3550 cm^{-1}). La teneur de ces hydroxyles dans les zéolithes modérément désaluminées est plus faible que celle des zéolithes Y. Les zéolithes très désaluminées renferment très peu de ces groupes.
- Les zéolithes désaluminées renferment un nouveau type de groupe OH caractérisé par la bande 3620 cm^{-1} . Ils sont non acide ou faiblement acide ou inaccessibles à la pyridine. Le nombre de ces groupes croît avec la désalumination. Ces hydroxyles sont intimement liés à la présence d'espèces aluminiques extra- réseau [134]. Datka [135] a indiqué que les groupes de OH dans la zéolithe HY désaluminée correspondent aux hydroxyles d'acidité différente : la bande à 3640 cm^{-1} moins acide et la bande à 3625 cm^{-1} à des hydroxyles plus acides.
- les hydroxyles SiOH non acide sont caractérisés par la bande à 3740 cm^{-1} leur nombre croît avec la désalumination. Les zéolithes hautement désaluminées renferment un grand nombre de ces groupes, apparemment comme conséquence de la formation de défauts structuraux et la présence des phases amorphes SiO_2 ou AlSiO .

Les bandes de 3627 et 3550 cm^{-1} sont assignées à des groupements OH situés dans les supercages et dans la sodalite ou les cages de prisme hexagonaux, respectivement [24].

Pour voir l'influence du traitement sous différents pH, une étude aux IR a été réalisée.

3.6.2.2 Comportement de la zéolithe NH₄Y désaluminée après traitement chimique à différents pH

Nous avons étudié par spectroscopie IR-TF la zéolithe NH₄Y₁₂ désaluminée par l'hexafluorosilicate d'ammonium puis traitée par des solutions à pH respectifs : 3, 7 et 11,8 dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Caractérisation par spectroscopie IR-TF de la zéolithe Y₁₂D, traitée à différents pH.

Echantillons	(Si/Al) _{IR}	Paramètre de maille (Å)	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneau de 6 côtes (cm ⁻¹)
pH = 3	4,77	24,48	1043,30	806,10	587
pH = 7	5,34	24,48	1047,16	806,10	591
pH = 11,8	4,30	24,50	1039,45	804,17	587

L'examen du tableau 3.8 montre :

- ❖ Un élargissement de la bande d'élongation asymétrique à pH = 3 et 11,8 ont été mis en évidence. Cet élargissement a été également observé lors de la désaluminisation des zéolithes NaA, NaX et NaY par traitement à l'acide H₂CO₃ et à l'acide EDTA [133].
- ❖ Une même fréquence de la bande d'élongation symétrique à pH 3 et 7 a été retrouvée. Cette bande étant sensible à la teneur en SiO₂, cela nous permet de déduire qu'à pH 3 et 7, on n'extrait pas du silicium comme cela a été trouvé dans le cas d'une zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique et soumis au même traitement alcalin [136].

3.6.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge de la zéolithe Y désaluminée; traitée à différents pH, avant et après l'échange au lanthane

Nous avons étudié, par spectroscopie infrarouge dans le domaine 1200-300 cm⁻¹, domaine de vibration de la charpente, la zéolithe NH₄Y₁₂, désaluminée par l'hexafluorosilicate d'ammonium traitée par différents traitements de pH, avant et après l'échange au lanthane. Les spectres infrarouges sont montrés dans les figures (3.12, 3.13). Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Caractérisation par IRTF de la zéolithe Y₁₂D, traitée à différents pH échangée au lanthane. (L'échange du lanthane avant et après le traitement à pH).

Echantillons	(Si/Al) _{IR}	Paramètre de la maille (Å)	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneau de 6 côtés
LaY ₁₂ D (pH 3 après. Ech)	5,19	24,52	1046,22	808	585
LaY ₁₂ D (pH 3 avant. Ech)	4,63	24,53	1042,21	-	586
LaY ₁₂ D (pH 11,8 après. Ech)	4,65	24,45	1042,34	808	588
LaY ₁₂ D (pH 11,8 avant. Ech)	4,64	24,58	1042,27	797	581
LaY ₁₂ D (pH 7 après. Ech)	5,06	24,54	1045,34	808	585

T : Représente Al ou Si

L'examen du tableau 3.9 montre :

- ❖ Un déplacement de 4,01 cm⁻¹ vers des fréquences plus élevées de la bande d'élongation asymétrique (TO) lorsqu'on passe de la zéolithe Y désaluminée et traitée à un pH = 3 ensuite échangée au lanthane, à la zéolithe Y désaluminée traitée à pH = 3 après l'échange au lanthane (Tableau 3.9).
- ❖ La fréquence de la bande d'élongation asymétrique (TO) ne varie pas quand on passe de la zéolithe traitée à pH = 3 et à pH = 11,8 avant l'échange au lanthane à celle traitée par une solution à pH = 11,8 après l'échange au lanthane. Nous pouvons donc en conclure que le traitement à pH = 11,8 avant, et après l'échange au lanthane ne provoque pas d'extraction de l'aluminium du réseau.

La fréquence de la bande d'élongation symétrique n'est pas affectée par les différents traitements chimiques, après l'échange au lanthane. Cette bande étant sensible à la teneur en SiO₂, nous pouvons conclure que ces traitements chimiques n'affectent pas la teneur en SiO₂.

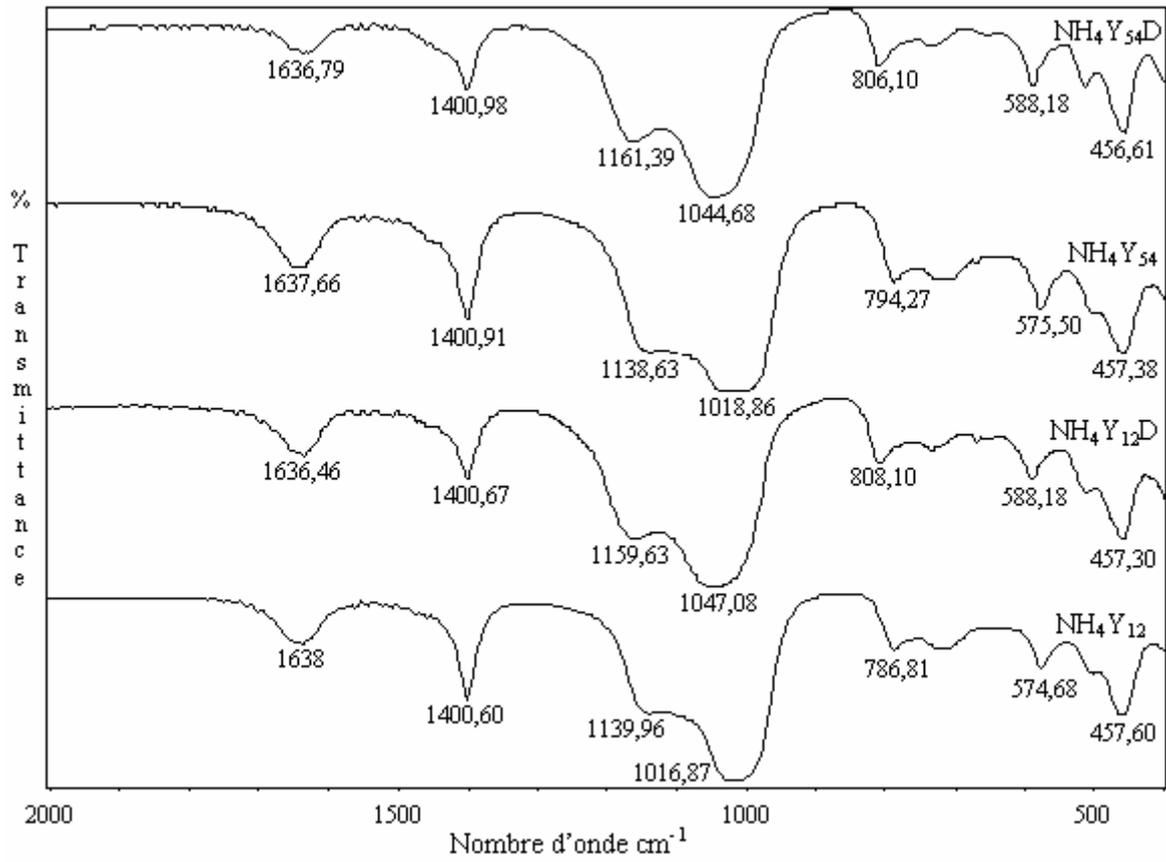


Figure 3.11 : Spectres de l'IR-TF de la zéolithe désaluminée et non désaluminée.

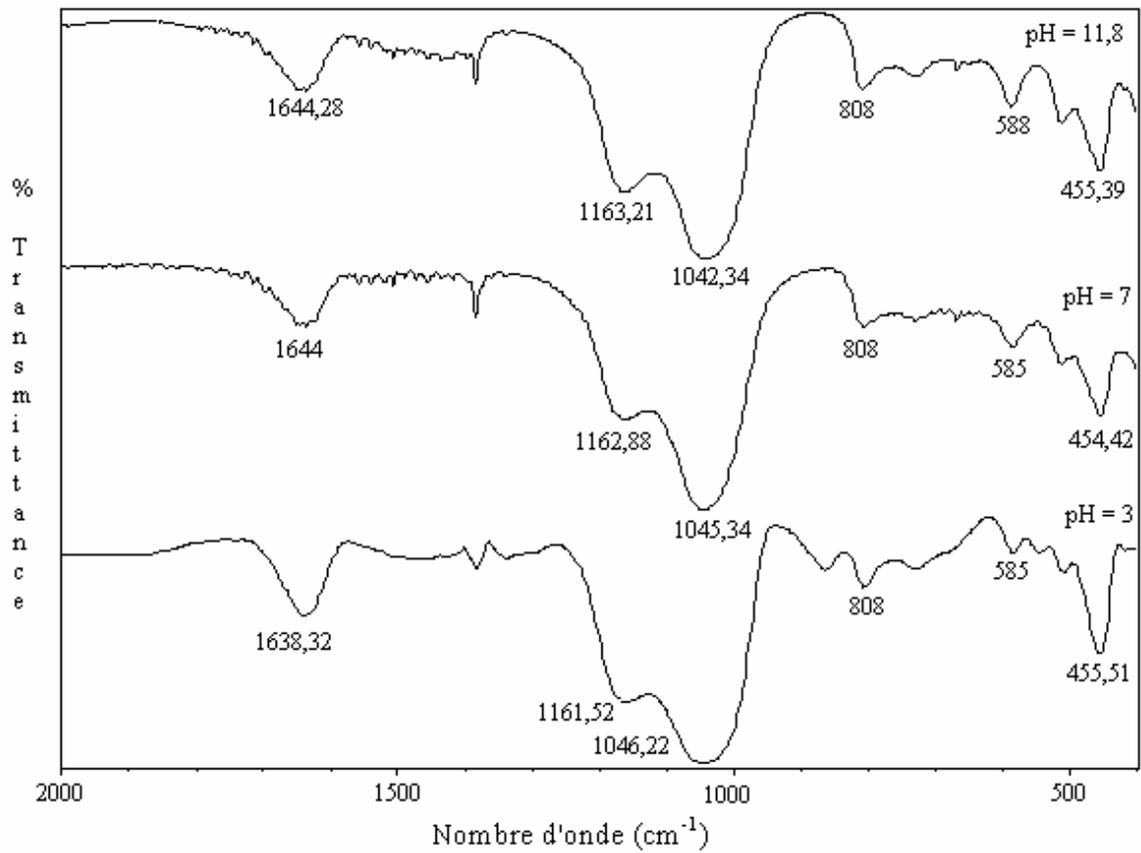


Figure 3.12 : Spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y₁₂D échangée au lanthane avant le traitement à différents pH.

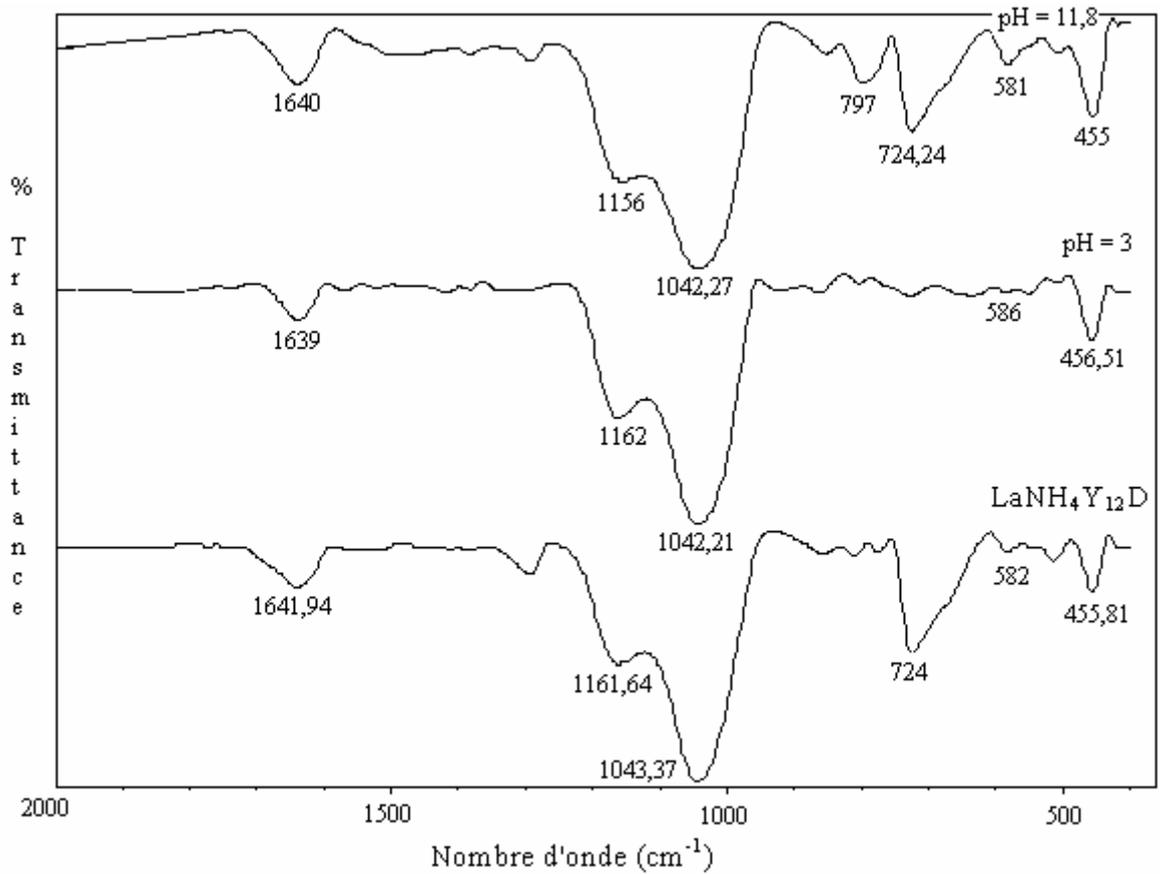


Figure 3.13 : Spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y₁₂D échangée au lanthane après le traitement à différents pH.

3.6.2.4 Etude par spectroscopie IR-TF après l'imprégnation au palladium

➤ Influence de la désalumination après l'imprégnation au palladium

Les spectres infrarouges des zéolithes, imprégnées au palladium, calcinées et réduites dans le domaine 1200-300 cm⁻¹ sont montrés dans la figure 3.14. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Caractérisation par IR-TF des zéolithes imprégnées au palladium. Influence de la désaluminisation.

Echantillons	(Si/Al) _{IR}	Cristallinité	Paramètre de la maille	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneau de 6 côtes (cm ⁻¹)
PdHY ₁₂ D	5,3	38	24,55	1047	809	590
PdHY ₁₂	3,8	16	24,67	1034	787	574
PdHY ₅₄ D	5,5	38	24,52	1048	809	588
PdHY ₅₄	3,8	24	24,64	1034	788	572

T : représente Al ou Si

- ❖ Un déplacement vers les fréquences plus élevées de la bande d'élongation, asymétrique lorsqu'on passe de la zéolithe non désaluminée à la zéolithe désaluminée. Ce déplacement est de 13 cm⁻¹ pour la zéolithe Y₁₂, il est de 14 cm⁻¹ pour la zéolithe Y₅₄ (Tableau 3.10). Quand le rapport Si/Al de la zéolithe augmente, cette bande est déplacée vers des longueurs d'onde plus élevées.
- ❖ Un déplacement vers les fréquences plus élevées de la bande d'élongation symétrique lorsqu'on passe de la zéolithe non désaluminée à la zéolithe désaluminée, imprégnée au Pd. Ce déplacement est de 22 cm⁻¹ pour la zéolithe Y₁₂, il est de 21 cm⁻¹ pour la zéolithe Y₅₄ (Tableau 3.10). Rappelons que la fréquence de cette bande est sensible à la teneur en SiO₂.

➤ Influence du pH après l'imprégnation au palladium

Les spectres IR des zéolithes échangées au lanthane avant et après le traitement à différents pH, durant la calcination, dans le domaine 1200-300 cm⁻¹ sont montrés dans les figures (3.15, 3.16). Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 : Caractérisation par IR de la zéolithe Y₁₂D, échangée au lanthane avant et après le traitement à différents pH.

Echantillons	(Si/Al) _{IR}	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneau de 6 côtes
LaPdHY ₁₂ D (pH 3 avant. Ech)	5,0	1045	809	588
LaPdHY ₁₂ D (pH 3 après. Ech)	5,3	1047	809	588
LaPdHY ₁₂ D (pH 7 après. Ech)	5,3	1047	809	588
LaPdHY ₁₂ D (pH 11,8 avant. Ech)	4,7	1043	806	586
LaPdHY ₁₂ D (pH 11,8 après. Ech)	5,2	1046	809	587

Nous remarquons un petit déplacement vers les fréquences plus élevées de la bande d'élongation asymétrique (Fig. 3.16) de la zéolithe échangée au lanthane, après le traitement à différents pH et aucun déplacement de cette bande de la zéolithe échangée au lanthane avant le traitement à différents pH (Fig. 3.15).

➤ Influence du cérium et du lanthane après l'imprégnation au palladium

Nous avons étudié par spectroscopie IR à transformée de Fourier des zéolites NH₄Y₁₂ désaluminées puis échangées au cérium et (ou) lanthane dans le domaine 1200-300 cm⁻¹. Les spectres IR sont représentés par la figure 3.17. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 : Caractérisation de la zéolithe Y₁₂D, échangée au cérium et (ou) lanthane, imprégnée au palladium, calcinée et réduite.

Echantillons	(Si/Al) _{IR}	Paramètre de maille	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneau de 6 côtes
PdHY ₁₂ D	5,3	24,55	1047	809	590
LaPdHY ₁₂ D	5,2	24,55	1046	806	587
CePdHY ₁₂ D	4,9	24,54	1044	809	588
CeLa (5 %) PdHY ₁₂ D	4,9	24,52	1044	808	587
CeLa (2,5 %) PdHY ₁₂ D	4,7	24,52	1043	808	588

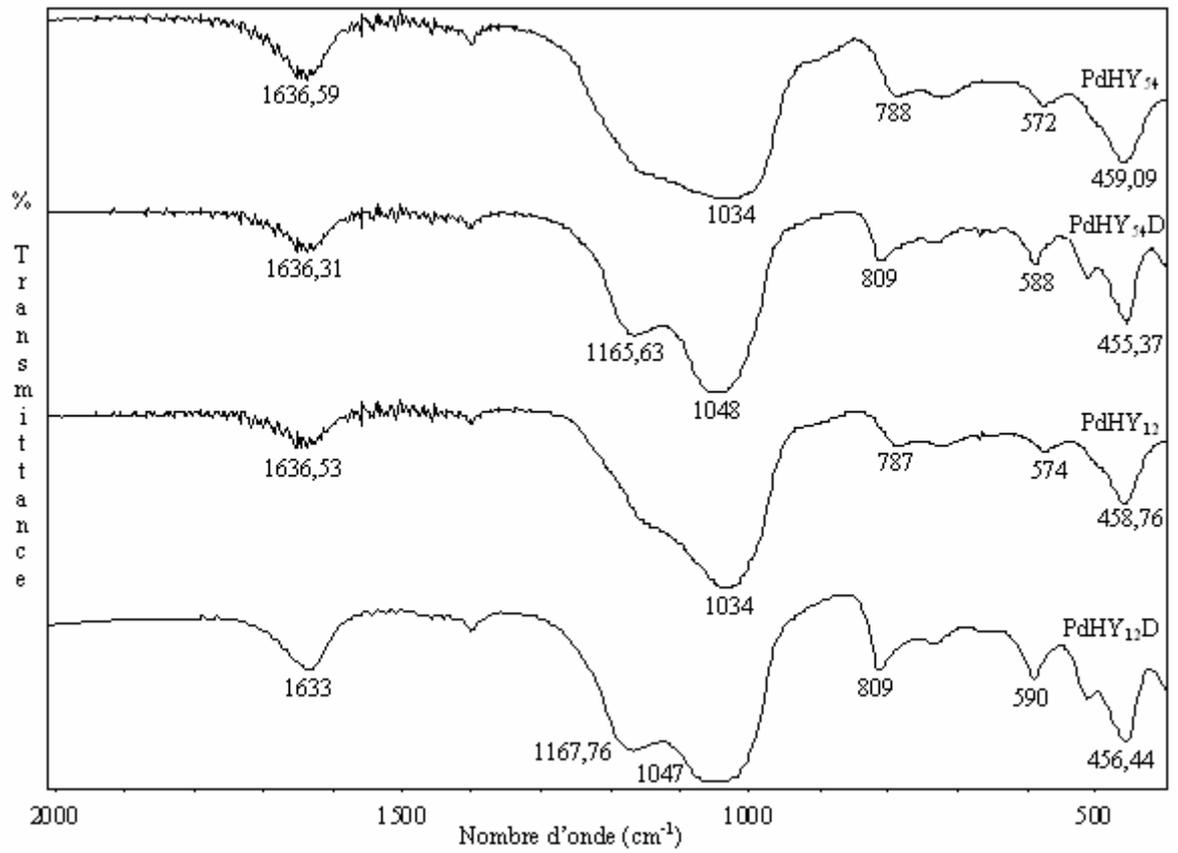


Figure 3.14 : Spectres de l'IR-TF de la zéolithe désaluminée et non désaluminée, imprégnée au Pd, calcinée et réduite.

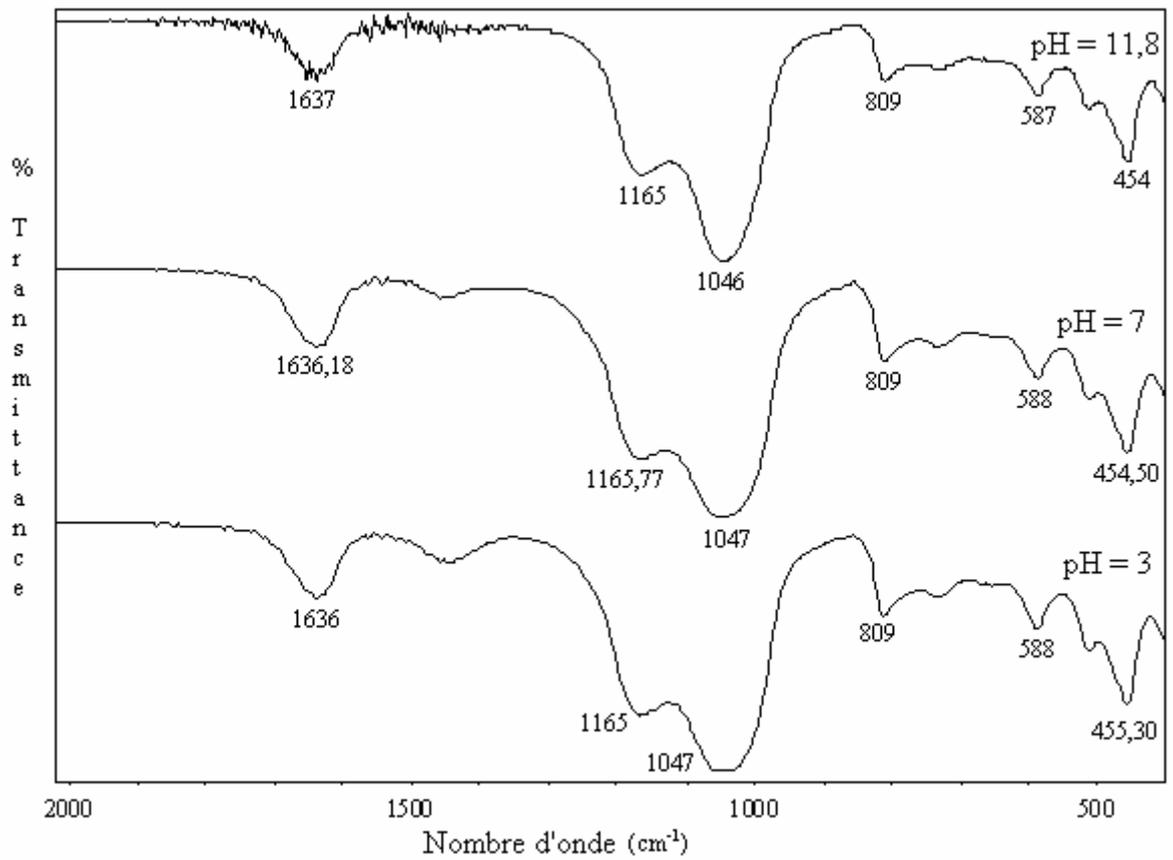


Figure 3.15 : Spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y₁₂D échangée au lanthane avant le traitement à pH, imprégnée au Pd, calcinée et réduite.

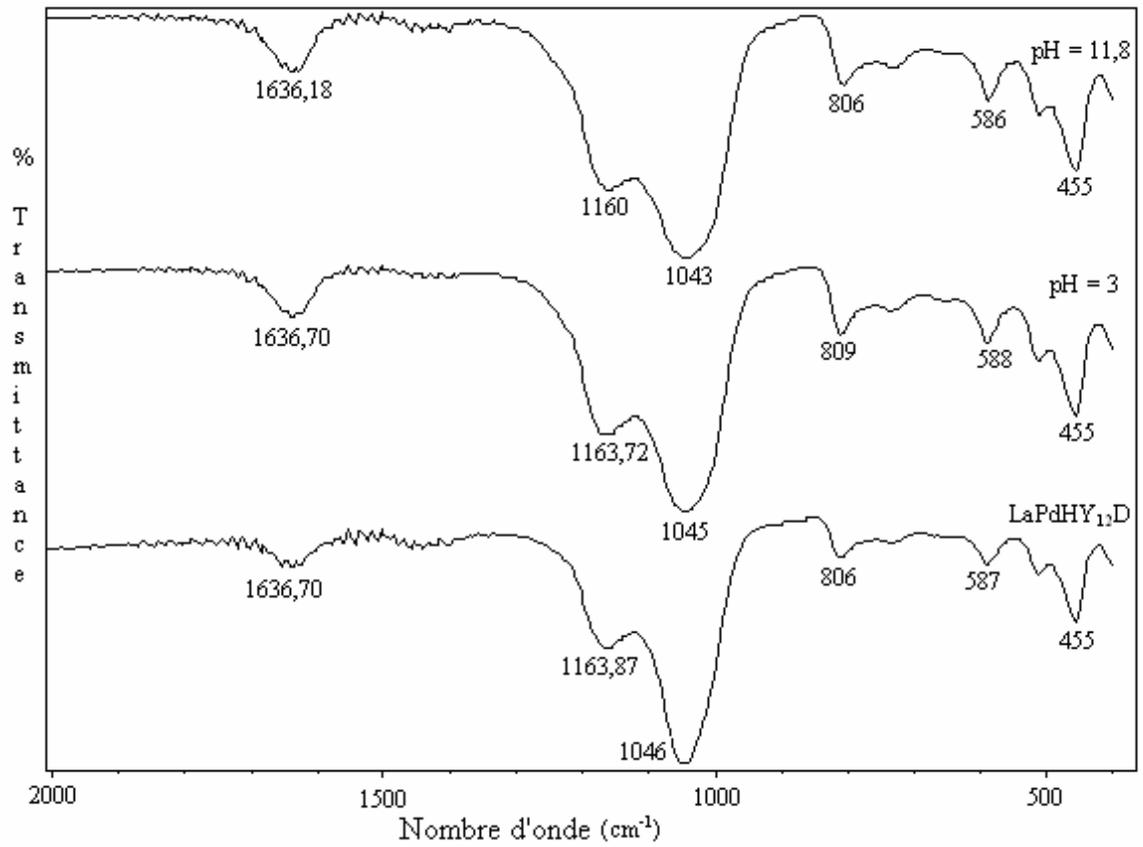


Figure 3.16 : Spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y₁₂D échangée au lanthane après le traitement à pH, imprégnée au palladium, calcinée et réduite.

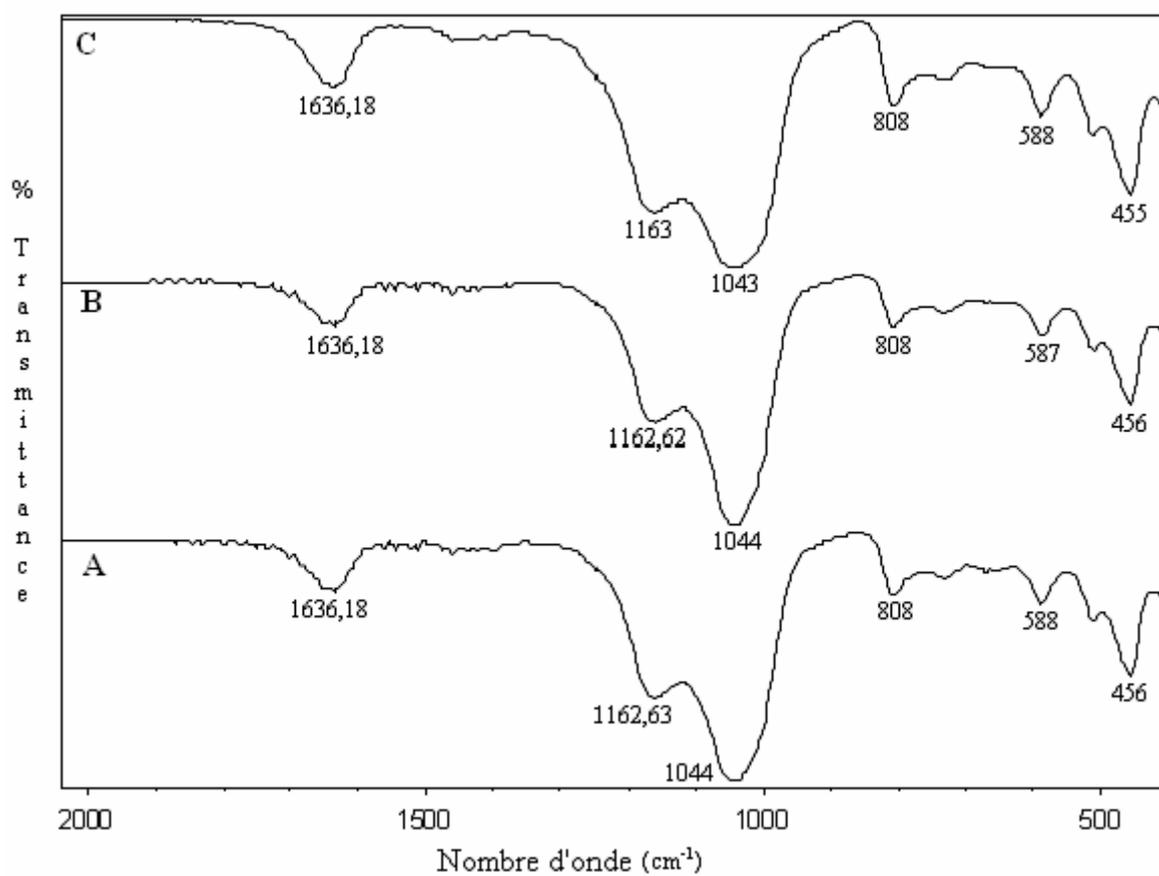


Figure 3.17 : Spectre de l'IR-TF de : (A) CePdHY₁₂D, (B) CeLa (5%) PdHY₁₂D et (C) CeLa (2,5%) PdHY₁₂D.

CONCLUSION

Cette étude concerne l'élaboration de nouveaux catalyseurs à base de zéolithe Y, afin de modifier la réactivité et la sélectivité dans l'oxydation du 1-octène et du 1-dodécène.

Dans un premier temps, le travail concerne la préparation et la caractérisation de zéolithe Y désaluminée, ensuite modifiée par du cérium, lanthane et un mélange du cérium lanthane. Un traitement à différents pH est étudié.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons préparé les précurseurs Pd⁰-zéolithe Y désaluminée. Après prétraitement, sous un flux d'air (5 l/h) à 300 °C (13 °C/h) et réduction sous hydrogène à 300 °C (13 °C/h), les catalyseurs obtenus sont testés en oxydation sélective du 1-octène et 1-dodécène.

Les méthodes physiques (diffraction des rayons X et IR-TF) utilisées pour étudier l'influence de divers paramètres sur le support zéolithique conduit aux résultats suivants :

- ❖ Un traitement alcalin, à pH = 11,8 ; d'une zéolithe NH₄Y désaluminée, entraîne une désorganisation importante de la zéolithe.
- ❖ Un traitement acide, à pH = 3, d'une zéolithe NH₄Y désaluminée ne conduit pas à des modifications structurales de la zéolithe. Le tableau (3.2) montre que le rapport Si/Al reste inchangé quand on passe de pH = 7 à pH = 3 ce qui montre qu'un traitement acide à pH = 3 n'entraîne pas de désaluminisation supplémentaire.
- ❖ Après réduction du support zéolithique on obtient une diminution du degré de la cristallinité.
- ❖ Les pics (111), (200) et (220) de nos catalyseurs réduit par H₂ à 300 °C sont faiblement détectés, ce qui prouve que nos espèces de palladium ont une bonne dispersion sur les supports zéolithique.

- ❖ Les décalages vers les fréquences les plus élevées de la bande d'élongation asymétrique et de la bande d'élongation symétrique des spectres de l'IR-TF de la zéolithe Y₁₂ indiquent une augmentation du rapport Si/Al.

Nous avons montré que le contrôle du pH, lors de la préparation des catalyseurs zéolithiques, spécialement lors de l'échange cationique, est très important car les propriétés finales de la zéolithe dépendent de ce paramètre.

Ces solides échangés au palladium ont été soumis à des tests permettant de suivre les bilans de la cétonisation du 1-octène et du 1-dodécène en présence de l'éthanol et des cocatalyseurs Cu (II) et LiCl par l'oxygène moléculaire. Pour l'identification des produits de la réaction d'oxydation, on a utilisé l'analyse chromatographique sur colonne capillaire.

L'introduction d'un support zéolithique induit une augmentation sensible de la sélectivité en méthyle-cétone.

Un rendements, environ 77 % en cétone, est trouvé en présence de la zéolithe Y₁₂ non désaluminée, avec une très bonne sélectivité d'environ 97 % en 2-octanone.

Le gain en sélectivité en présence du système Pd^{II}/La^{III}/zéolithe Y₁₂ est probablement lié à l'augmentation de la basicité du support solide induite par la présence du lanthane suivie d'un traitement dans une solution à pH = 7.

L'échange du La³⁺ dans la zéolithe Y₁₂ désaluminée avant le traitement à différent pH mène à une augmentation considérable de la sélectivité en méthyle-cétone.

L'assemblage mixte La (5 %)-Ce (10 %) conduit vraisemblablement à un autre réarrangement aboutissant au blocage des sites actifs.

L'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée (CH) diminue l'activité catalytique. Ceci est probablement lié à un effet géométrique, plus la longueur de la chaîne est importante moins est l'accessibilité aux sites actifs.

Par la mise en jeu de la zéolithe Y désaluminée et modifiée au sein du système catalytique en milieu éthanol en présence de CuCl₂, 2H₂O, nous avons montré qu'il est possible de modifier l'activité et la sélectivité des processus de cétonisation des oléfines

terminales. Noter que pour tous ces systèmes, l'alcool sert de co-substrat ; le bilan revient à utiliser un atome de dioxygène pour l'oxydation du substrat oléfinique, l'autre servant à l'oxydation du solvant.

Toutefois, l'ensemble de nos observations ne permet pas d'établir le rôle respectif de la taille des cavités et celui des propriétés acido-basiques de la charpente zéolithique, puisque les supports zéolithiques diffèrent par les rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

C : La cristallinité

a : Paramètre de maille

HFAU : La zéolithe de type faujasite (Y)

NH₄Y₁₂D : La zéolithe NH₄Y₁₂ désaluminée par (NH₄)₂SiF₆

HY : La zéolithe Y calcinée et réduite à 300 °C

(NH₄)₂SiF₆ : Héxafluorosilicate d'ammonium

Ech : Echange

PdHY₁₂D : La zéolithe NH₄Y₁₂ désaluminée, imprégnée au palladium, calcinée et réduite.

LaPdHY₁₂D : NH₄Y₁₂ désaluminée, échangée au lanthane, imprégnée au palladium.

CePdHY₁₂D : NH₄Y₁₂ désaluminée, échangée au cérium, imprégnée au palladium.

N_{Al} : Le nombre d'aluminium par maille.

PdCl₂ : Chlorure de palladium

DMA : N, N-Diméthylacétamide

DME : Diméthyl éther

DMF : N, N-Diméthylformamide

ACOH : Acide acétique

Pd (OAC)₂ : Diacétate de palladium

NEt₃ : Triéthylamine

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Infrarouge à transformée de fourier

APPENDICE B CINETIQUES D'ABSORPTION DE O₂

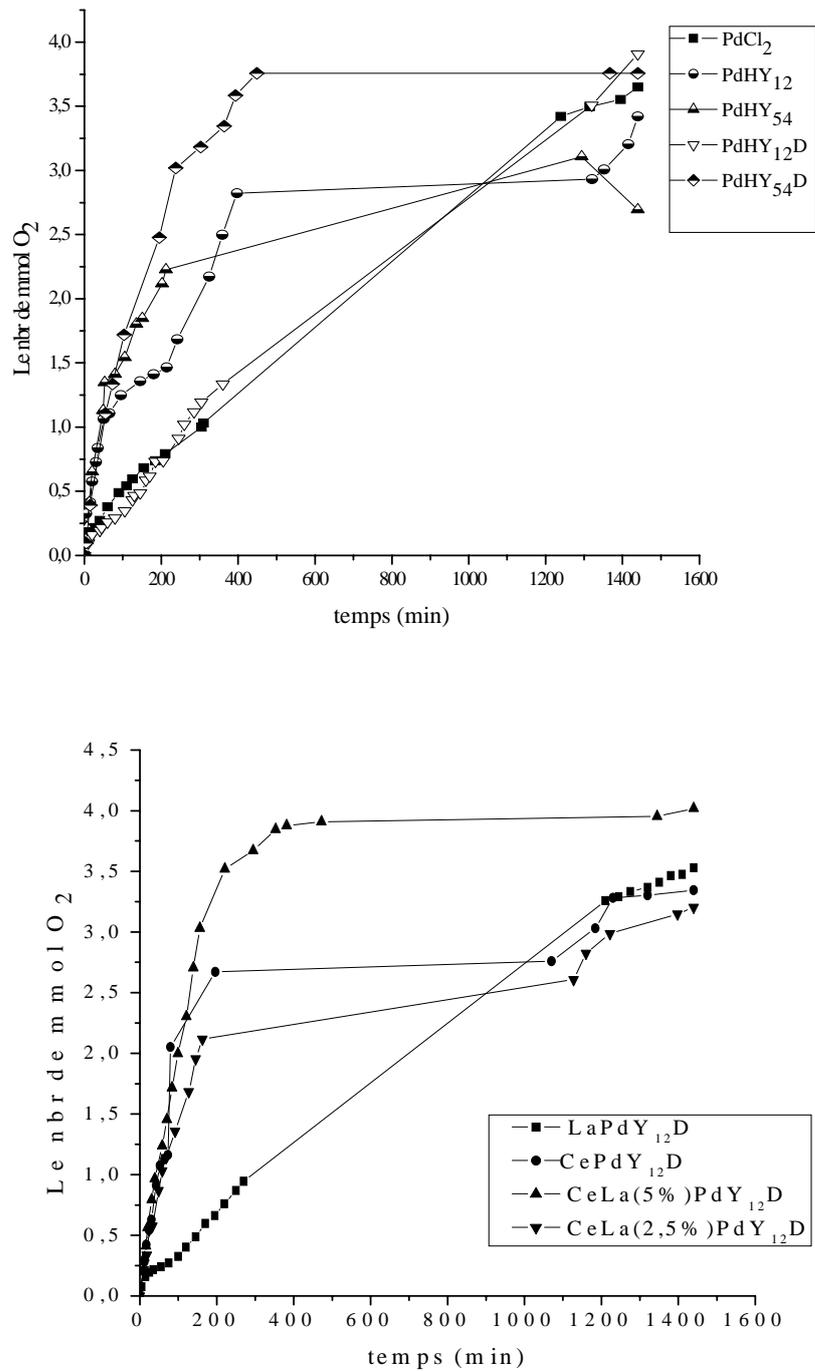


Figure 1 : Comparaison des différents catalyseurs à base de la zéolithe YD modifier dans l'oxydation du 1-octène. (Courbes d'absorption de O₂ en fonction du temps)

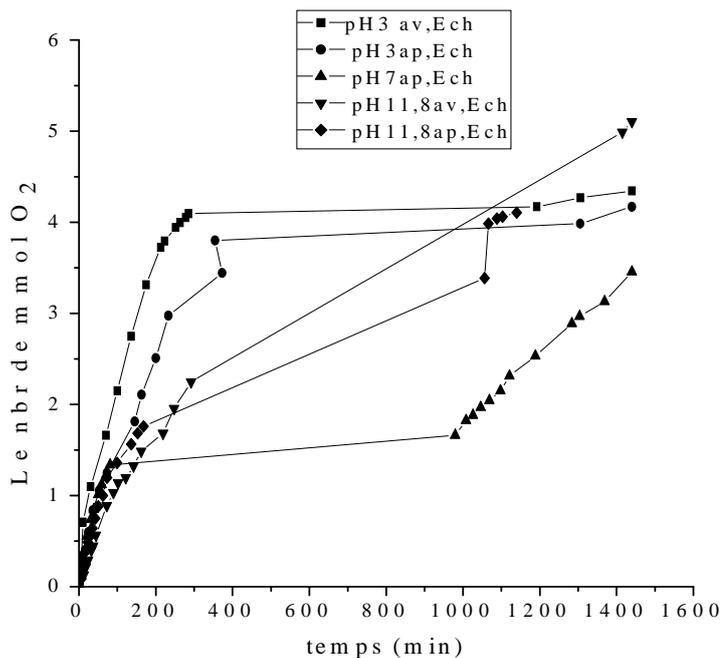


Figure 2 : Comparaison des différents catalyseurs à base de la zéolithe YD modifier dans l'oxydation du 1-octène. (Courbes d'absorption de O_2 en fonction du temps)

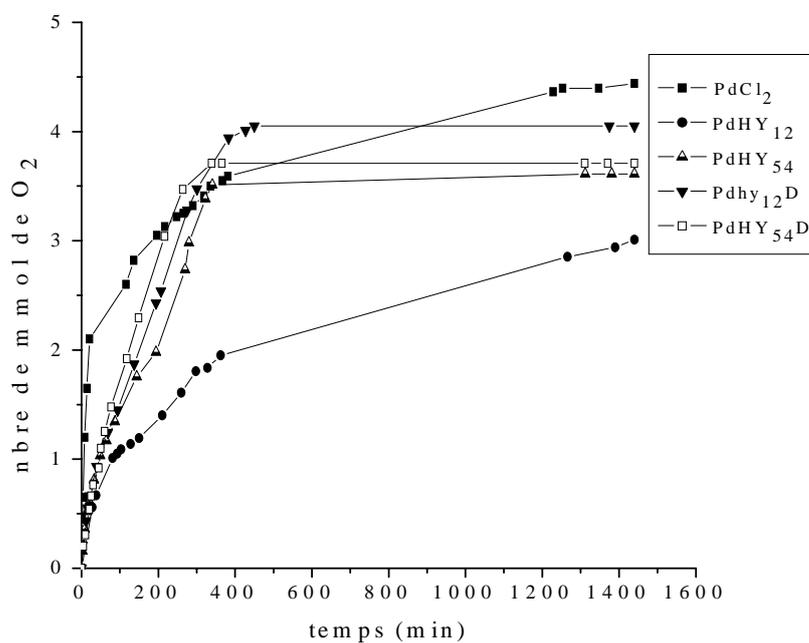


Figure 3 : Comparaison des différents catalyseurs à base de la zéolithe Y dans l'oxydation du 1-dodécène. (Courbes d'absorption de O_2 en fonction du temps)

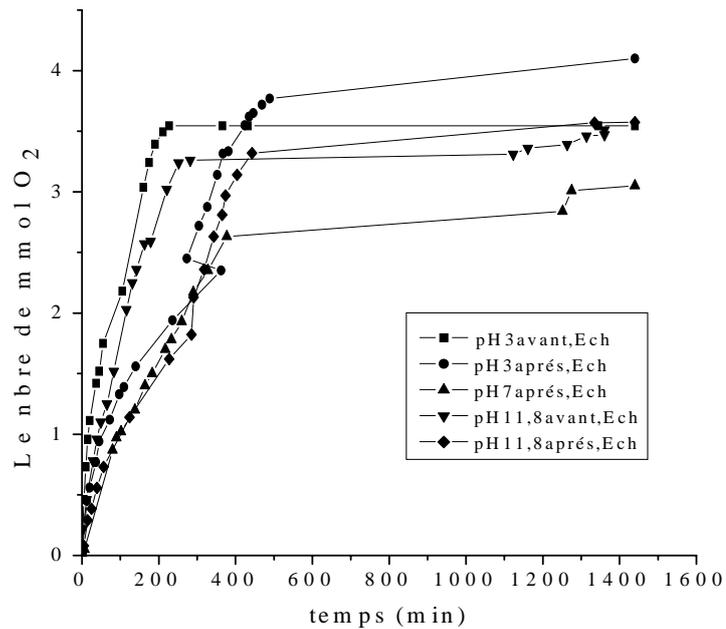
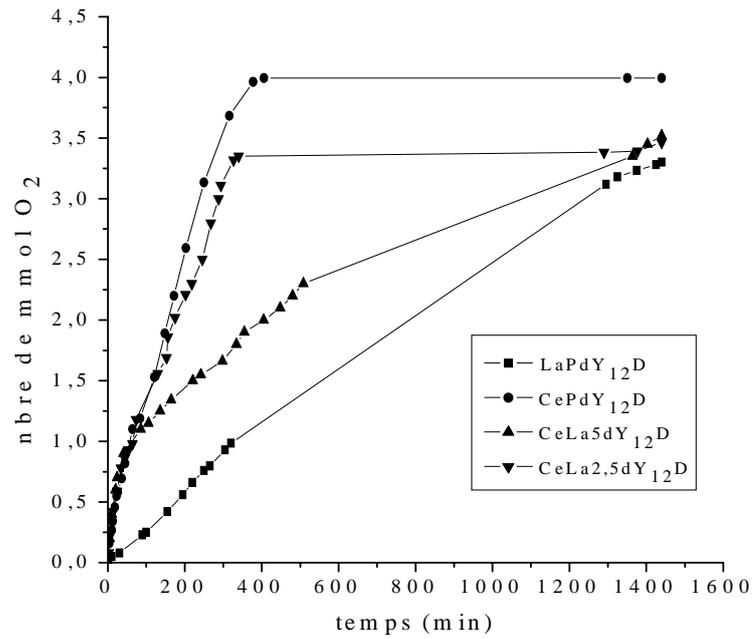


Figure 4 : Comparaison des différents catalyseurs à base de la zéolithe YD modifier dans l'oxydation du 1-dodécène. (Courbes d'absorption de O₂ en fonction du temps)

APPENDICE C
CHROMATOGRAMMES DES PRODUITS DE LA REACTION D'OXYDATION
DES OLEFINES TERMINALES

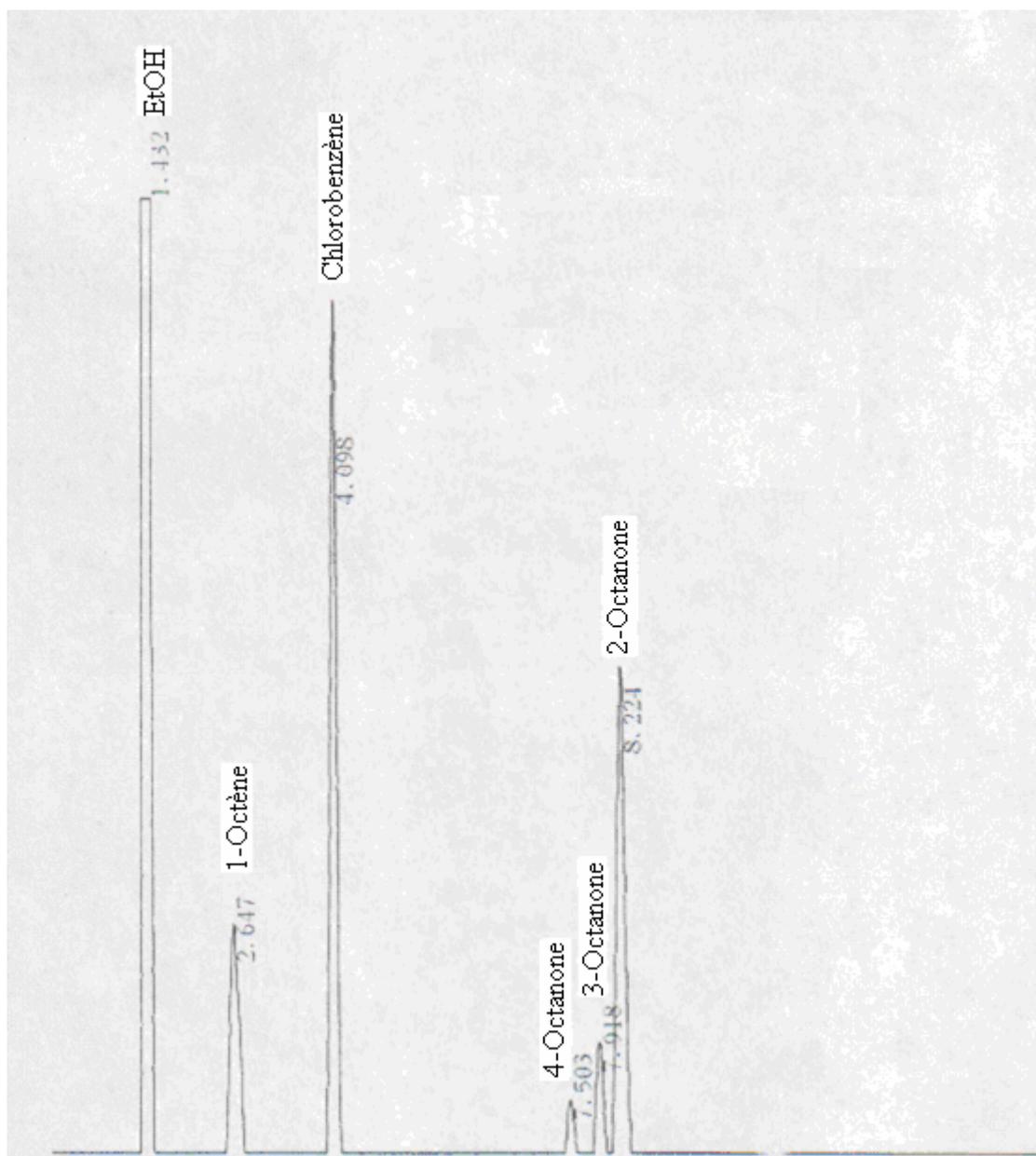


Figure 1 : Oxydation du 1-octène par le système "PdHY₁₂D/ CuCl₂, 2H₂O/LiCl/O₂"

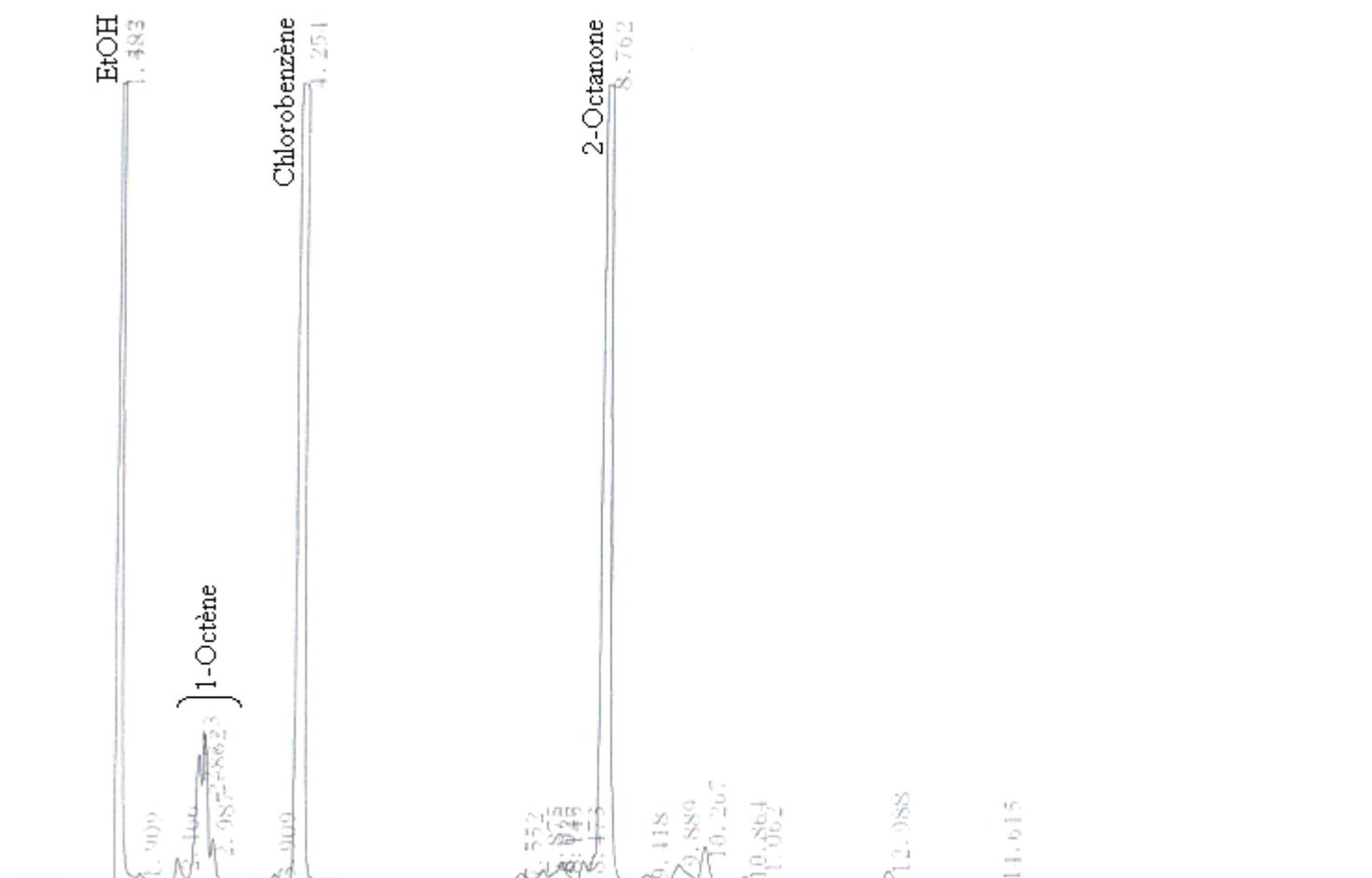


Figure 2 : Oxydation du 1-octène par le système "PdHY₁₂/ CuCl₂, 2H₂O/LiCl/O₂"

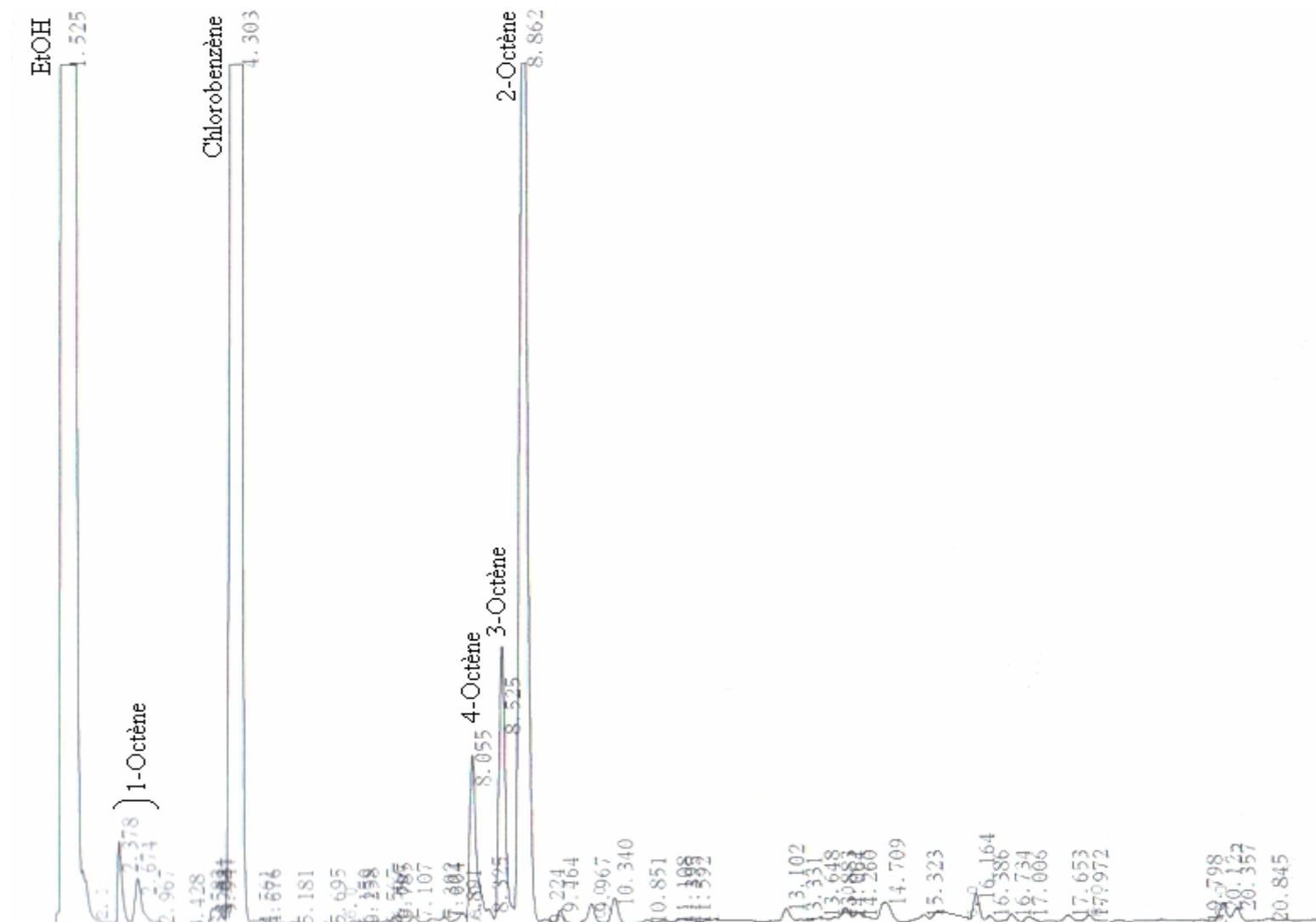


Figure 3 : Oxydation du 1-octène par le système "LaPdHY₁₂D/ CuCl₂, 2H₂O/LiCl/O₂"

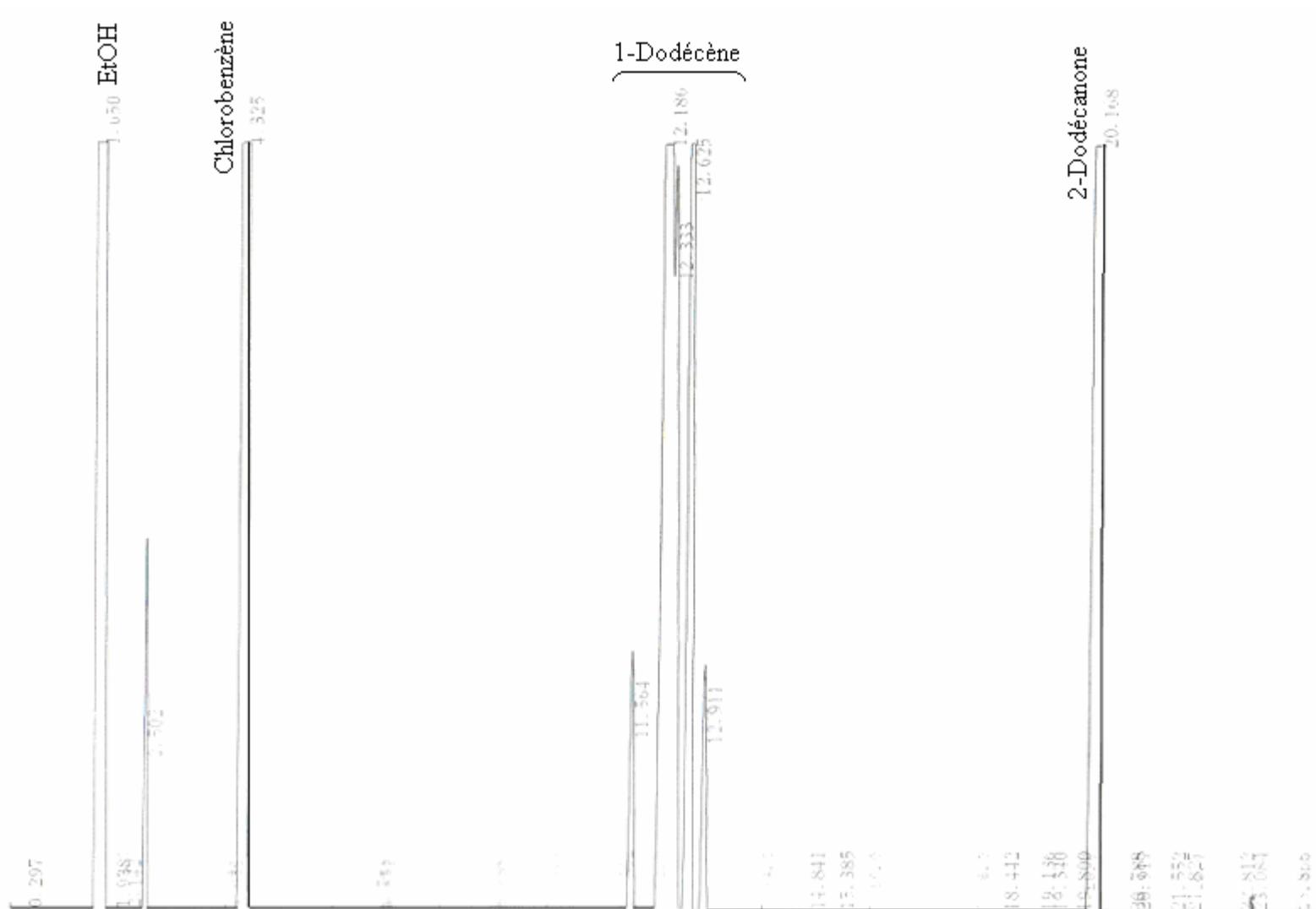


Figure 4 : Oxydation du 1-dodécène par le système "PdHY₁₂/ CuCl₂, 2H₂O/LiCl/O₂"

REFERENCES

1. Schwochow, F., Puppe, L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, (1975), 620 p.
2. Waughan, D., « *Propertes and applications of Zeolites* », R. Townsend (Ed), (1980), 294 p.
3. sarbak, Z., *Catalysis Today*, 65, (2001), 293–299.
4. Yue, B., Zhou, R., Wang, Y., Zheng, X., *Applied Catalysis A: General*, 295, (August 2005), 31–39.
5. Breck, D. W., « *Zeolite molecular sieves structure* », chemistry and use, John Willey and Sons, New york, (1974) 4 p.
6. Rabo, J., « *Zeolite Chemistry and Catalysis* », A. C. S Monograph, (1976), 326 p.
7. Turkevick, J., *Catalysis Rev.* V. 1, (1967), 1 p.
8. a). Gallezot, P., « *Catalysis Science and Technologie* », Ed. J. R. Anderson et M. Boudart, V. 5, (1984), 248 p.
b). Spector, G., thèse U. P. M. C. (Juin 1984).
9. Azzouz, A., « *Physico-Chimie des Tamis moléculaires* », office des publications Universitaires, (1994).
10. Ono, Y., « *catalysis by zeolites* », *Stud. Surf. Sci. Catal.* V. 5, (1980), 19 p.
11. Suwanprasop, S., Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et de l'environnement, INP Toulouse ; France, (Avril 2005).
12. Hagen, J., *Industrial catalysis*. 1st ed. Weinheim : Wiley-VCH, (1999), 327-344.
13. Gates, B.C., *Catalytic chemistry*. 1st ed. New York : John-Wiley & Sons, (1992), 254-301.
14. Berreghis, A., Thèse de l'Université de Poitiers, (1996).
15. Wachter, W.A., « in *Proceed. 6th Inter. Zeol. Conf* », Eds D. Olson et A. Bisio, Butterworths, Guildford, UK, (1984), 141 p.
16. Scherzer, J., « *Catalytic Materials; Relationship Between structure and Reactivity* », "Eds. T. E. Whyte et al", Washignton, D. C. USA, ACS, Monograph N° 248, (1984), 157 p.

17. Derouane, E.G., « Studies in Surface Science and Catalysis », Elsevier, Amsterdam, V. 20, (1985), 221 p.
18. Datka, J., Marschmeyer, S., Neubauer, T., Meusinger, J., Papp, H., Schüyze, F.W., Szpyt, I., J. Phys. Chem. V. 100, (1996), 14451 p.
19. Apelian, M.R., Fung, A.S., Kennedy, G.J., Degnan, T.F., J. Phys. Chem. 100, (1996), 16577 p.
20. Kubelkova, L., Seidl, V., Novakova, J., Bednarova, S. and Jiru, P., J. Chem. Soc. Faraday Tans. I, V. 80, (1984), 1367-1376.
21. Beyer, H.K., Private Communication, (1981).
22. Beyer, H.K. and Belenykaja, I., « Catalysis by zeolites », Elsevier, Amsterdam, 203, (1980).
23. Zhang, Z., Liu, X., Xu, Y. and Xu, R., Zeolites, V. 11, (1991), 236 p.
24. Sun, Ch., Peltre, M.J., Briend, M., Blanchard, J., Fajerweg, K., Krafft, J.M., Breyse, M., Cattenot, M., Lacroix, M., Applied Catalysis A: General, V. 245, (2003), 245-255.
25. Plakhotrik, V.N., Russian. J. Phys. Chem. V. 48, (1974), 1651 p.
26. Skeels, G.W. and Breck, D.W., « proceed 6th intern. Zeolite conf », "Ed. D. Olson, A. Bisio", Butherworthis, Guilforg, (1984), 87 p.
27. Triantafillidis, C.S., Vlessidis, A.G. and Evmiridis, N.P., Ind. Eng. Chem. Res. V. 39, (2000), 307-319.
28. Iler, R.K., « The chemistry of silica », Willey, New work, (1979), 239 p.
29. Garralon, G., Fornes, V. and Corma, A., Zeolites, V. 8, (July 1988), 268-272.
30. Macdaniel, C., Maher, L and P., « Ist Intern. Conf. Mol sieves », London, (1986), 186 p.
31. Kerr, G.T., J. Phys. Chem. V. 71, (1967), 4155 p.
32. Barrer, R.M. and Klinowski, J., J. C. S Farad, Trans. I, V. 71, (1975), 690 p.
33. Ha, B.H., Guidot, J. and Barthomeuf, D., J. C.S. Farad. Trans. I, V. 75, (1979), 1245 p.
34. Ha, B.H. and Barthomreuf, D., J. C. S Farad. Trans, I, V. 75, (1979), 2367 p.
35. Kuhl, G.H., Molecular sieves II A. C. S. Symposium series 40, Washignton D. C, (1977), 96 p.
36. Weeks, T.J., Hilley, H.F. and Bolton, A.P., J. C. S Farad., Trans. I, V. 71, (1975), 2051 p.

37. Kuhl, G.H., Proc. Thid. Int. Conf. Mol. Sieves, (1973), 2271 p.
38. Patton, R.L., Flanigen, E.M., Dowell, L.G. and Passosa, D.E., Washington D. C., Molecular sieves II. A. C. S. Symposium series 40, (1977), 64 p.
39. Kuhl, G.H., J. Phys. Chem. Splids, V. 38, (1977), 1259 p.
40. Eberly, P.E., Laurent, S.M. and Rolson, H.E., US Patent 3, V. 506, (1970), 400 p.
41. Ione, K.G., Paoukchtis, E.A., Mastiknie, V.M., Stepanov, V.G., Nefedov, B.K. and Jourtchenko, E.N., IZV. Am. SSR, Ser. Khim, V. 8, (1981), 1717 p.
42. Bosacek, V., Freude, D., Frohlich, T., Pfeifer, H. and Schmiedel, H., J. Coll. Inter. Science, V. 85, (1981), 502 p.
43. Jacobs, P. and Utterhoeven, J., J. Catal, V. 22, (1971), 193 p.
44. Kerr, G.T., J. Phys. Chem. V. 72, (1968), 2594 p.
45. Gnep, N.S., Roger, P., Cartraud, P., Guisnet, M., Juguin, B. and Hamou, C., C. R. Acad. Sci, Paris, (1989), 1743 p.
46. Kerr, G.T., J. Catal. V. 15, (1969), 200 p.
47. Peri, J.B., Proc. Int. Confr. Catal., 5th, paper, V. 18, (1972), 329 p.
48. Kerr, G.T., Molecular sieves-Adv. Chem. Ser. Washignton, D. C, 121, (1973), 219 p.
49. Maher, P.K., Hunter, F.D. and Sherzer, J., Adv. Chem. Ser. V. 101, (1971), 266 p.
50. Breck, D.W. and Skeels, G.W., « Proc. Int. Conf. Catal. 6th », (1976), 645 p.
51. Breck, D.W. and Skeels, G.W., « Proc Int. Conf. Zeolites. 5th », (1980), 335 p.
52. Freude, D., Froulich, T., Hunger, M., Pfeifer, H. and Cheler, S., Chem. Phys. Lett, V. 98, (1983), 263 p.
53. Ward, J.W., J. Catal. V. 18, (1970), 348 p.
54. Klinowski, J., Thomas, J.M., Fyfe, CA. and Gobbi, G.C., Nature (London), V. 296, (1982), 533 p.
55. Breck, D.W. et Skeels, G., Molecular sieves II. A. C. S. Symposium series 40, (1977), 271 p.
56. Chen, N.Y. and Smith, F.A., Inorg. Chem. V. 15, (1977), 295 p.
57. Olson, R.W. and Rollman, L.D., Inog. Chem. V. 16, (1977), 651 p.

58. Aouali, L., « Etude de catalyseurs Pd-Zeolithe stabilisée : Influence des conditions de préparation sur la formation et la réactivité des particules métalliques obtenues », Thèse, Paris VI (1987).
59. Fritz, P.O. and Lunsford, J.H., *J.Catal.* V. 118, (1989), 85 p.
60. Jolly, S., Saussey, J. and Lavalley, J.C., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* V. 97, (1993), 313 p.
61. Jolly, S., Saussey, J. and Lavalley, J.C., *J. Mol. Catal.* V. 86, (1994), 401 p.
62. Dégé, P., Pinard, L., Magnoux, P., Guisnet, M., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie/ Chemistry*, V. 4, (2001), 41-47.
63. Dégé, P., Pinard, L., Magnoux, P., Guisnet, M., *Appl. Catal. B-Environ.* V. 27, (2000), 17 p.
64. Weyrich, P.A., Hölderich, W.F., *Applied Catalysis*, V. 158, (1997), 145-162.
65. Phillips, F.C., *Am. Chem. J.* V. 16, (1894), 255-277.
66. a) Smidt, J., Hafner, W., Jira, R., Sedlmeier, J., Sieber, R., Rüttinger, R., Kojer, H., *Angew. Chem.* V. 71, (1959), 176-182.
b) Jira, R., « in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* », 2nd ed. « Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann », Wiley-VCH, Weinheim, V. 1, (2002), pp. 386- 405.
67. a) ten Brink, G. J., Arends, I.W.C.E., Papadogianakis, G., Sheldon, R.A., *Chem. Commun.* (1998), 2359-2360.
b) Ten Brink, G. J., Arends, I.W.C.E., Papadogianakis, G., Sheldon, R.A., *Appl. Catal. A*, 194-195, (2000), 435-442.
68. Nishimura, T., Kakiuchi, N., Onoue, T., Ohe, K., Uemura, S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (2000), 1915-1918.
69. a) Roussel, M., Mimoun, H., *J. Org. Chem.* V. 45, (1980), 5387-5390.
b) Mimoun, H., Charpentier, R., Mitschler, A., Fischer, J., Weiss, R., *J. Am. Chem. Soc.* V. 102, (1980), 1047-1054.
c) Mimoun, H., *Angew. Chem.* V. 94, (1982), 750-766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* V. 21, (1982), 734-750.
70. Timokhin, V.I., Anastasi, N.R., Stahl, S.S., *J. Am. Chem. Soc.* V. 125, (2003), 12996-12997.
71. a) Bäckvall, J.E., Awasthi, A.K., Renko, Z.D., *J. Am. Chem. Soc.* V. 109, (1987), 4750-4752.
b) Bäckvall, J.E., Hopkins, R.B., Grennberg, H., Mader, M.M., Awasthi, A.K., *J. Am. Chem. Soc.* V. 112, (1990), 5160-5166.
c) Grennberg, H., Gogoll, A., Bäckvall, J.E., *J. Org. Chem.* V. 56, (1991), 5808-5811.

- d) Grennberg, H., Faizon, S., Bäckvall, J.E., *Angew. Chem.* V. 105, (1993), 269-271;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. V. 32, (1993), 263-264.
- e) Bergstad, K., Grennberg, H., Bäckvall, J.E., *Organometallics*, V. 17, (1998), 45-50.
- f) Wöltinger, J., Bäckvall, J.E., Zsigmond, Á., *Chem. Eur. J.* V. 5, (1999), 1460-1467.
72. Henry, P.M., « Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons », Kluwer, Boston, (1980).
73. Ansari, I.A., Joyasawal, S., Gupta, M.K., Yadava, J.S. and Greeb, R., *Tetrahedron Letters*. V. 46, (2005), 7507–7510.
74. Willian, H., Clement. and Charles, M., Selwitz ., *J. Org. Chem.* V. 20, (1964), 241-242.
75. Tsuji, J., Shimizu, I. and Yamamoto, K., *Tetrahedron Lett.* V. 34, (1976), 2975-2976.
76. Hwang, D.Y., Ha, S.Y. and Kim, S., *Bull. Korean Chem. Soc.* V. 22, 5, (2001), 441 p.
77. Ho, T.L., Chang, M.H. and Chen, Ch., *Tetrahedron Lett.* V. 44, (2003), 6955-6957.
78. Hosokawa, T., Murahashi, S.I., *Acc. Chem. Res.* V. 23, (1990), 49-54.
79. a) Hosokawa, T., Ohta, T., Murahashi, S.I., *J. Chem. Commun*, (1983), 848-849.
b) Hosokawa, T., Ohta, T., Kanavama, S., Murahashi, S.I., *J. Org. Chem.* V. 52, (1987), 1758-1764.
c) Hosokawa, T., Ataka, Y., Murahashi, S.I., *Bull., Chem. Soc. Jpn.* V. 63, (1990), 166-169.
d) Lloyd, W.G., Luberoff, B.J., *J. Org. Chem.* V. 34, (1969), 3949-3952.
80. a) Hosokawa, T., Takano, M., Kuroki, Y., Murahashi, S.I., *Tetrahedron Lett.* V. 33, (1992), 6643-6646.
b) Ragaini, F., Longo, T., Cenini, S., *J. Mol. Catal. A.* V. 110, (1996), L171-L175.
81. Ebitani, K., Choi, K.M., Mizugaki, T., Kaneda, K., *Langinuir*, V. 18, (2002), 1849 p.
82. Elleuch, B., Naccache, C., Ben Taarit, Y., *Stud. Surf Sci. Catal*, V. 35, (1984), 139-145.
83. Kubota, T., Kumada, F., Tominaga, H., Kunugi, T., *mt. Chem. Eng*, V. 13, (1973), 539-545.
84. Arai, H., Yamashiro, T., Kubo, T., Tominaga H., *Bull. Jap. Pet. Inst*, V. 18, (1976), 39-44.
85. Eguchi, K., Tokiai, T., Arai, H., *J. Catal*, V. 111, (1988), 457-459.
86. Mohammedi, O., Thèse de doctorat de l'université P. et M. Curie, (1987).
87. Espeel, P. H., Tielen, M. C. et Jacobs, P., *A. J. Chem. Soc., Chem. Commun*, (1991), 669-671.

88. Mitsudome, T., Umetani, T., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K. and Kaneda, K., *Tetrahedron Letters*, V. 47, (2006), 1425-1428.
89. Mohammedi, O., Tafat, L. and Bouchenafa- Saib, N., « Jordan International Chemical Engineering Conference V », Amman, Jordan, JICEC 05, (September 2005).
90. Naccache, C. and Ben Taarit, Y., *Pur. APP. Chem.* V. 52, (1980), 2175 p.
91. Saidi, K., « Influence des conditions de désalumination par l'héxafluorosilicate sur l'évolution cristallographique de la zéolithe Y et influence du taux de désalumination de la zéolithe sur l'activité catalytique des catalyseurs PdHY en hydrogénation du CO », Thèse de Magister en chimie minérale, (Mai 1995).
92. Szabo, G.L., « Metal. Support and Metal. Additive in catalysis », Imelik, B., et al (Eds), Elsevier, Amsterdam, 349 (1982).
93. Naccache, C. and Ben Taarit, Y., « Proc. 5th interm. Conf. On Zeolite », Naples, (1980), 592 p.
94. Gallezot, P. and Imelik, B., *Advances in Chemistry Series*, V. 121, (1973), 66 p.
95. Gallezot, P., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, V. 20, (1979), 121 p.
96. Holmgren, A., Andersson, B., *J. Catal.* V. 178, (1998), 14 p.
97. Trovarelli, A., (Ed.), « Catalysis by Ceria and Related Materials », Imperial College Press, London, (2002).
98. Bernal, S., Calvino, J.J., Caqui, M.A., Gatica, J.M., Larese, C., Perez Omil, J.A., Pintado, J.M., *Catal. Today*, V. 50, (1999), 175 p.
99. Trovarelli, A., Leitenburg, C.De., Boaro, M., Dolcetti, G., *Catal. Today*, V. 50, (1999), 353 p.
100. Sachtler, W.M.H., *Acc. Chem. Res.* V. 26, (1981), 411 p.
101. Sachtler, W.M.H. and Zhang, Z., *Advances in Catal.* V. 39, (1993), 129 p.
102. Damyanova, S., Bueno, J.M.C., *Applied Catalysis A : General*, 253, (2003), 135-150.
103. Sun, K., Lu, W., Wang, M., Xu, X., *Applied Catalysis A: General*, V. 268, (2004), 107-113.
104. Reagan, W., Chester, A. et Kerr, G., *J. Catal.* V. 69, (1981), 89 p.
105. Bergeret, G., Gallezot, P. et Imelik, B., *J. Phys. Chem.* V. 85, (1981), 411 p.
106. Gallezot, P., Alarcán-Díaz, A., Dalmon, A., Renouprez, A. et Imelik, B., *J. Catal.* V. 39, (1975), 334 p.

107. Naccache, G., Kaufherr, N., Dufaux, M., Bansiera, J. et Imelik, B., *Molecular Sieves II*, A. C. S. Symposium Series 40, (1977), 538 p.
108. Gallezot, P. and Imelik, B., « Catalysis is zeolites », Elsevier, Amsterdam, 227, (1980).
109. Saïd Zina, M., Ghorbel, A., « Preparation and characterization of bimetallic PdMo/Y-zeolite: catalytic properties in methane combustion », *Solid State Sciences*, 6, (2004), 973-980.
110. Chen, N.Y., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* V. 16, (1977), 247 p.
111. Cherif, L., EL- Berrichi, F.Z., Bengueddach, A., Tougne, P., Fraissard, J., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 220, (2003), 83-89.
112. Aouali, L., Jeanjean, J., Dereigne, A., Tougne, P., Delafosse, D., *Zeolite*, V. 8, (1988), 517 p.
113. Hey, M.J., Nock, A. and Rudhan, R., *J. Chem. Soc, Faraday Trans I.* V. 82, (1986), 2817 p.
114. Holmberg, B.A., Wang, H., Yan, Y., *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 74, (2004), 189-198.
115. Briend-Faure, M., Cornu, O., Delafosse, D., Monque, R., Peltre, M.J., *J. Appl. Catal.* V. 38, (1988), 72 p.
116. Liu, X., Klinowski, J., Thomas, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 582, (1986).
117. Hamdan, H., Sullykowski, B., Klinowski, J., *J. Phy. Chem.* V. 93, (1989), 350 p.
118. Calsavara, V., Aguiar, E., Machado, N., *Zeolites*, V. 17, (1996), 340 p.
119. Sano, T., Dtadenuna, R., Wang, Z., Soga, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1949, (1997).
120. Sano, T., Vno, Y., Wang, Z.B., Ahm, C.H., Soga, K., *Macropor. Mesopor. Mater.* V. 31, (1999), 89 p.
121. Omegna, A., Haouas, M., Kogelbauer, A., Prins, R., *Micropor. Mesopor. Mater.* V. 46, (2001), 177 p.
122. Herreros, B., Man, P.P., Manoli, J.M., J. Fraissard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 464, (1992).
123. Li, Y., L. V. C. Rees, *Zeolites*, V. 6, (1986), 60 p.
124. Yushui, Bi., Gongxuan, Lu., *Applied Catalysis B : Environmental*, V. 41, (2003), 279-286.

125. Jiang, Y.X., Sun, S.G., Ding, N., *Chemical Physics Letters*, V. 344, (2001), 463-470.
126. Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Russ. Trans., Mir, Moscow, (1976), 100 p.
127. Sohn, J.R., DeCanio, S.J., Lunsford, J.H. and O'Donnell, D.J., *Zeolites*, V. 6, (May 1986), 225-227.
128. Fanigen, E.M., Khatami, H. and Asymanski, H., *Molecular Sieves Zeolites*, Advan. Chem. Ser. American Chemical Society, Washington, D. C. V. 101, (1971), 201 p.
129. Kisselev, A.V., and Lygin, L.I., « *Infrared spectra of adsorbed species* » L. H. Little, ED. Academic press, London, (1967), 361-367.
130. Zhdanow, S.P., Kisselev, A.V., Lygin, L.I. and Titova, T.I., *Russ. J. Phys. Chem.* V. 38, (1964), 1299 p.
131. Wright, A.C., Rupert, J.P. and Granquist, W.T., *Amer. Mineral*, V. 53, (1968), 1293 p.
132. Sherzer, J. and Bass, J.L., *J. Catal.* V. 28, (1973), 101 p.
133. Karakassides, M.A., Pétridis, D. and Gournis., « *Clays and Clay Minerals* », V. 45, 5, (1997), 649 p.
134. Foreman, D.W., *J. Chem.Phys.* V. 48, (1968), 3037 p.
135. Datka, J., Gil, B., Baran, P., *Journal of Moleculaire Structure*, V. 645, (2003), 45-49.
136. Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Tarmak, M. and Engelhardt, G., *J. Am. Chem. Soc.* V. 103, (1981), 4992 p.
137. Tsuji, J., « *Palladium Reagents and Catalysts* », John Wiley & Sons : Chichester, (2004), 32–35.
138. Henry, P.M., « *In Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* », Negishi, E., Ed., John Wiley & Sons : New York, V. 2, (2002), 2119–2140.
139. Meriaudeau, P., Ben Taarit, Y., Thangaraj, A., Aleid, J.L.G., Naccache, C., *Catal. Today*, V. 38, (1997), 243-247.
140. Bregeault, J.M., « *cours D.E.A. Cinétique Chimique Appliquée* », VPMC, (1986).
141. Takehira, K., Hayakawa, T., orita, H. et Shimigu, M., *J. Mol. Catal.* V. 53, (1989), 15 p.
142. Espeel, P.H., Peuter, G.De., Tielen, M.C., and Jacobs, P.A., *J. Phys. Chem.* V. 98, (1994), 11588-11596.