

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Génie des procédés

OXYDATION SELECTIVE D'OLEFINES TERMINALES EN PHASE  
LIQUIDE PAR DU PALLADIUM DISPERSE SUR DIFFERENTS  
SUPPORTS

**Par**

**Leila TAFAT épouse BOUSSALEM**

Devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Président
M <sup>r</sup> R. ISSAADI	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur
M <sup>r</sup> O. BOURAS	Maître de Conférences, U. de Blida	Examineur
M <sup>me</sup> .F. AMMOUR	Chargée de cours, ENSH	Examinatrice
M <sup>me</sup> N. BOUCHENAF	Chargée de cours, U. de Blida	Invitée
M <sup>me</sup> O. MOHAMMEDI	Maître de Conférences, U. de Blida	Rapporteur

Blida, mars 2005

## résumé

La montmorillonite de Maghnia (Algérie) est modifiée par des polycations de : Al, Al-Ce, Al-La et Al-(Ce + La), pour élaborer des solides possédant de larges pores et une bonne stabilité thermique. Les propriétés physico –chimiques sont déterminées grâce aux DRX, IRTF et la physisorption de l'azote.

Les matériaux ainsi obtenus développent une surface spécifique intéressante qui atteint 298 m<sup>2</sup>/g à 500°C pour la MMT–Al-Ce avec un volume mésoporeux égal à 0,39cm<sup>3</sup>/g.

Les échantillons pontés et échangés au palladium sont utilisés comme support catalytique dans la réaction d'oxydation de 1-octène par le dioxygène (en présence de l'éthanol et de cocatalyseurs CuI et LiI à 60°C).

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 / MMT-Al-Ce" est utilisé (rendement en cétone égale à 90%). Par contre, la sélectivité en faveur de l'octanone-2 est meilleure, en présence du système "Pd / MMT-Al-La" (one-2 ≈99%). Ces résultats démontrent que la présence du "La" conduit à une basicité en faveur de la sélectivité en one-2.

Par titre de comparaison, cette même réaction est conduite en présence d'un support classique : l'alumine  $\gamma$  modifiée avec du Ce et du La.

## ABSTRACT

The montmorillonite of Maghnia (Algeria) is modified by polycations of: Al, Al-Ce, Al-La and Al-(Ce +La) to prepare solids having large pores and good thermal stability. The physico-chemical properties were determined by XRD, FTIR and the physisorption of Nitrogen.

The materials thus obtained develop an interesting specific surface area which reaches  $298 \text{ m}^2 / \text{g}$  at  $500^\circ\text{C}$  for MMT-Al-Ce with a mesopore volume equal to  $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

The pillared samples exchanged with palladium are used like catalytic support in the oxidation reaction of 1-octene by oxygen (in the presence of ethanol and both Cu II , Li I as cocatalysts at  $60^\circ\text{C}$ ).

The results obtained show that the activities of the new catalytic systems prove to be dependent on the porous properties of the structure and the specific surface area of the support. The catalysts with larger mesopore volume showed higher catalytic activities.

Thus the catalytic activity increases appreciably when system " Pd / MMT-Al-Ce." is used (ketone yield equal to 90%). In other hand, the selectivity in favor to octanone-2 is better in the presence of the system " Pd / MMT-Al -La." (one-2 99%). These results show that the presence of " La " lead to an alkalinity in favor to the selectivity in one-2.

For comparison, this same reaction is led in the presence of a traditional support: alumina  $\gamma$  modified with Ce and La

## الملخص

ان تغيير المركبات الغضارية الجزائرية المستقدمة من (مغنية) بواسطة متعددات الايونات الموجبة التالية (الالمنيوم-لنتان)، والالمنيوم-(سيريوم+لنتان) يؤدي الى مركبات صلبة ذات نفاذية: الالومنيوم، (الالمنيوم-سيريوم) عالية للحرارة.

والامتصاص الفيزيائي للزوت. IRTF, DRX. الخصائص الفيزيوكيميائية تبين بواسطة تحاليل الاشعة مع Ce-Al- بالنسبة للغضار  $500^{\circ}\text{C}$  / غ في درجة حرارة  $298\text{ م}^2$  المواد المحصل عليها مساحة مميزة هامة تبلغ / غ.  $3,39\text{ سم}^3$  حجم للفراغات المتوسطة يعادل

بواسطة غاز الاكسجين 1 استعملت العينات المعمدة والمغيرة بالبلاديوم، كركيزة لمحفزات تفاعل اكسدة الاكتان-. ( $60^{\circ}\text{C}$  في درجة حرارة LiI, CuII و مساعد المحفز (بوجود لايتانول

النتائج المحصل عليها تبين ان فعالية الانظمة المحفزة الجديدة متعلقة بخصائص الفراغات الموجودة في هيكل المادة و المساحة المميزة للركيزة تظهر المحفزات ذات حجم الفراغات المتوسطة الاكبر، الفعالية التحفيزية الاكثر ارتفاعا، و مردودية بالنسبة 90% (Ce-Al-)/ الغضار Pd هكذا تزداد الفعالية التحفيزية بشكل محسوس عندم نستعمل النظام 99. (-) La-Al- / الغضار Pd تتحسن بوجود النظام 2 للكيون)، بالمقابل انتقائية الاكتانون-

2. هذه النتائج تبين وجود اللنتان يؤدي الى اساسية محفزة لانقائية الاكتانون-

المغير بالسيريوم و اللنتان. بالمقابل، ولسبيل المقارنة، يحقق نفس هذا التفاعل بوجود ركيزة كلاسيكية: الالومين

## REMERCIEMENT

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué sous la direction de M<sup>me</sup> O. MOHAMMEDI qui a supervisé ce travail de recherches dont elle est l'initiatrice, elle a mis à mon service ses multiples compétences, son savoir et sa grande patience.

En témoignage de mon profond sentiment de respect, d'estime et de reconnaissance, je tiens à lui présenter mes remerciements.

Je remercie le Professeur H.KHALAF qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury. Je tiens à exprimer également ma gratitude à Mr R.ISSAADI (Maître de conférence à l'université de Blida), et Mr O.BOURAS (Maître de conférence à l'université Blida), et à M<sup>me</sup> F..AMMOUR (Chargée de cours ENSH Blida), M<sup>me</sup> N. BOUCHENAF A (Chargée de cours à l'université de Blida), qui me font l'honneur d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres de laboratoire de Chimie-physique moléculaire et macromoléculaire, et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.  
Merci ...

## TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	6
INTRODUCTION	9
1. LES SUPPORTS CATALYTIQUES	11
1.1. La montmorillonite	11
1.2. La montmorillonite pontée	15
1.3. Application dans le test catalytique	22
2. OXYDATION DES ALCENES	29
2.1. Oxydation des alcènes en phase homogène	29
2.2 Oxydation des alcènes en phase hétérogène	33
3. PARTIE EXPERIMENTALE	36
3.1. Préparation des supports catalytiques	36
3.2 Préparation des catalyseurs au palladium	41
3.3. Caractérisation des catalyseurs préparés	44
3 4. Résultats et discussion	45
4. TESTES CATALYTIQUES	56
4 1.Appareillage pour l'oxydation catalytique	56
4. 2.Conduite d'une expérience	56
4 3.Analyse des produits de la réaction d'oxydation des oléfines	56
4. 4.Resultats et discussions des testes catalytiques	58
CONCLUSION	65
<b>REFERENCES</b>	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.	12
Figure 1.2	Structure de la montmorillonite	12
Figure 1.3	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite	12
Figure 1.4	Représentation schématique d'une cavité hexagonale sur une surface siloxane argileuse	14
Figure 1.5	Représentation du processus de pontage	16
Figure 1.6	La structure d'une argile pontée de couche intercalaire, avec la définition de quelques paramètres	16
Figure 1.7	La représentation schématique du procédé expérimental pour la synthèse des argiles intercalées et pontées	17
Figure2.1	Voie de transfert de l'atome d'Oxygène pour la formation de cétone méthylique à partir des alcènes terminaux	31
Figure2.2	Différentes étapes des systèmes catalytiques dans l'oxydation des 1,4 diènes.	32
Figure2.3	Oxydation des oléfines terminales supérieures, en phase liquide.	33
Figure2.4	Représentation schématique du concept WACKER	34
Figure 3.1	Spectre de diffraction de : a) bentonite brute, b) montmorillonite sodique	45
Figure 3.2	Spectre de diffraction X (Raie $d_{001}$ ) des argiles intercalées, pontées, et modifiés	46

Figure 3.3	Diffractogrammes à RX de: l'Alumine $\gamma$ modifiée avec du cérium, du lanthane,	49
Figure 3.4	<b>Spectre de l'IR-TF de : a) argile brute, b) argile sodique</b> <b>50</b>	
Figure 3.5	Spectre de l'IR-TF de : B1) MMT- $Al_{13}$ intercalée, C1) MMT- $Al_{13}$ pontée, D1) MMT- $Al_{13}$ Pd.	52
Figure 3.6	Spectre de l'IR-TF de : B2) MMT-Ce - $Al_{13}$ intercalée, C2) MMT-Ce- $Al_{13}$ pontée, D2) MMT-Ce- $Al_{13}$ Pd.	52
Figure 3.7	Spectre de l'IR-TF de : B3) MMT- La- $Al_{13}$ intercalée, C3) MMT-La- $Al_{13}$ pontée, D3) MMT-La - $Al_{13}$ Pd	53
Figure 3.8	Spectre de l'IR-TF de : B4) MMT-Ce - La- $Al_{13}$ intercalée, C4) MMT-Ce - La- $Al_{13}$ pontée, D4) MMT-Ce -La - $Al_{13}$ Pd	53
Figure 3.9	porosité des échantillons obtenus à partir de MMT, traités avec différents oligomères et calcinés à 500°C	54
Figure 4.1	Appareillage pour l'oxydation catalytique	57
Figure 4.2	comparaison des différents catalyseurs à base de MMT-Al dans l'oxydation de l'octène-1 . (Courbes d'absorption de O <sub>2</sub> en fonction du temps)	62
Figure 4.3	comparaison des différents catalyseurs à base d'alumine dans l'oxydation de l'octène-1 . (Courbes d'absorption de O <sub>2</sub> en fonction du temps)	64
Tableau 3.1	Conditions des solutions pontantes à préparer.	37
Tableau 3.2	Désignation des échantillons de montmorillonite pontée par $Al_{13}$ et par ( $Al_{13}$ modifié avec des terre rare).	40
Tableau 3.3	Les catalyseurs préparés par l'imprégnation du Pd sur montmorillonite pontée par $Al_{13}$ et modifiée par (Ce et/ou La)	42
Tableau 3.4	Les catalyseurs préparés par l'imprégnation du Pd sur Alumine $\gamma$ et Alumine $\gamma$ modifiée par (Ce et/ou La)	43
Tableau 3.5	Distances basales ( $d_{001}$ ) des échantillons préparés	47

Tableau 3.6	Surface spécifique, et volume poreux de la MMT modifié après traitement thermique à 500°C.	54
Tableau4.1	Oxydation de l'octène -1 dans l'éthanol par le système PdII-MMT-Al /CuII/LiI	62
Tableau4.2	Oxydation de l'octène -1 dans l'éthanol par le système PdII- Aluminey /CuII/LiI	64

## INTRODUCTION

Les argiles pontées constituent une des familles les plus largement étudiées, parmi les nouveaux groupes de matériaux poreux, développés par la technologie moléculaire. Ces solides, sont obtenus en échangeant les cations des argiles par des polyoxocations inorganiques, suivis de la calcination. Les polycations intercalés augmentent l'espacement basal des argiles et, après chauffage, ils sont convertis en grappes d'oxyde de métal par déshydratation et dehydroxylation. Ces faisceaux d'oxyde de métal, nommés piliers, sont insérés entre les couches d'argile et maintiennent, de manière permanente, les couches distantes, empêchant son effondrement. Ces matériaux présentent des capacités d'échange cationiques élevées et une sélectivité importante pour les métaux par rapport aux cations alcalins ou alcalino-terreux occupant initialement les sites d'échange. Les argiles pontées sont caractérisées par des pores bidimensionnels à larges ouvertures attractifs pour les réactions catalytiques.

Ce travail porte sur l'utilisation comme support catalytique la bentonite Algérienne modifié avec du cérium et du lanthane et imprégnées par du palladium, afin d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions d'oxydation des oléfines terminales. Cette même réaction est conduite en présence d'une alumine  $\gamma$ , qu'on a aussi modifiée par du cérium et du lanthane.

Rappelons que pour une même réaction, les complexes de coordination utilisés comme précurseur dans les systèmes catalytiques homogènes conduisent à des activités et des sélectivités souvent supérieures à celles des catalyseurs hétérogènes.

Cependant, des problèmes de recyclage et de récupération peuvent se poser. Ces derniers années, les données de la bibliographie font ressortir un intérêt grandissant pour une troisième voie : " la catalyse par complexes supportés".

Ce travail comprend quatre chapitres :

Une synthèse bibliographique d' un grand nombre de travaux publiés à ce jour relatifs aux argiles, argiles pontées et leurs applications dans le domaine de la catalyse, constitue la première partie.

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. Pour cela il est fait appel à l'analyse par diffraction X, l'analyse par IRTF et à la physisorption de l'azote à 77 K.

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

Ce travail constitue une contribution pour la valorisation de la montmorillonite algérienne dans le domaine de la catalyse.

# CHAPITRE 1.

## LES SUPPORTS CATALYTIQUES

### 1.1. La montmorillonite

#### 1.1.1. Description de la structure feuilletée de la montmorillonite

##### 1.1.1.1. Composition des feuillets

La montmorillonite est composée de particules d'un diamètre inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant dans l'espace, une structure de type "jeu de cartes" (Figure 1.1)

Les feuillets de la montmorillonite sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium)  $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$  emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (structure dite T.O.T. ou (2:1). (Figure 1.2).

L'épaisseur totale du feuillet, et de l'espace inter feuillet associé, est d'environ 14  $\text{\AA}$ . Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, et cette épaisseur est alors susceptible d'augmenter. Une représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite, est montrée sur la (Figure 1.3).

##### 1.1.1.2. La charge de surface

Les études électrocinétiques menées sur la montmorillonite indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celle-ci portant une charge négative à sa surface, neutralisée par des cations dits "Compensateurs". L'origine de cette charge de surface provient de substitutions iso-morphiques, au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille, mais de charge inférieure [1].

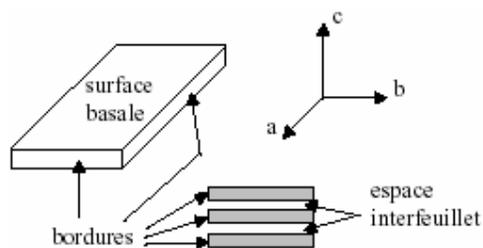


Figure 1.1 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

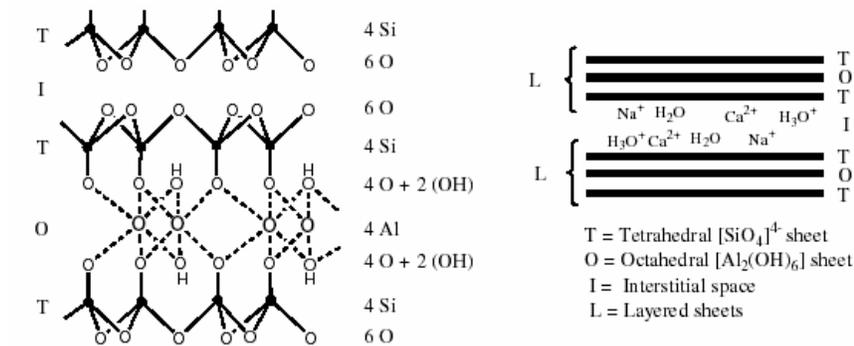


Figure 1.2 : structure de la montmorillonite

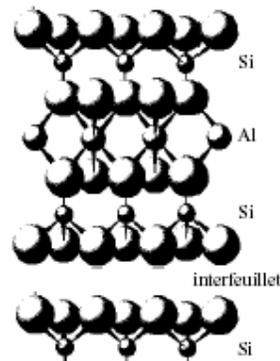


Figure 1.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite

D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface. Certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celles d'hydroxyles structuraux en surface

### 1.1.1.3. Compensation de la charge de surface

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, (sodium et calcium dans le cas des smectites). Ces contre ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné [2].

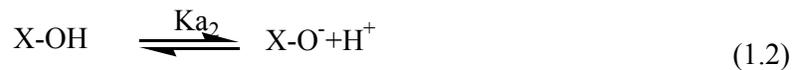
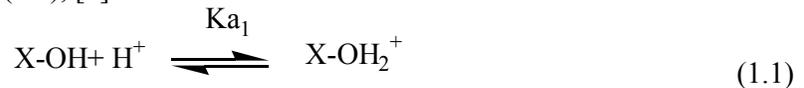
Dans le cas des montmorillonites, la littérature [2,3] rapporte des valeurs d'échange cationique comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile.

#### 1.1.1.4. Les réactions de surface

La capacité d'échange cationique des smectites résulte de deux grands types d'interaction des cations avec la surface. Le premier type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution. Le deuxième type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre ions sont notés cations compensateurs.

##### 1.1.1.4.1. Influence du pH

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins, selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH. Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées par les équations (1.1) et (1.2), [4] :



Où  $K_{a_1}$  et  $K_{a_2}$  sont les constantes respectives de ces équilibres, et X représente soit Al soit Si. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire. En fonction du pH, les bordures du minéral acquièrent donc une charge positive, nulle ou négative.

##### 1.1.1.4.2. Les cations compensateurs

Il existe un autre type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant également dans la capacité d'échange cationique, mais sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption, indépendante du pH, est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les espaces inters feuillets. La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions iso-morphiques, au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène, présent à la surface d'une smectite, est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et

le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium (Figure 1.4).

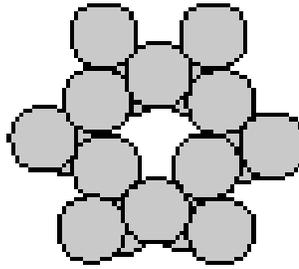


Figure 1.4 : Représentation schématique d'une cavité hexagonale sur une surface siloxane argileuse, d'après SPOSITO [1]. Les sphères représentent des atomes d'oxygène.

La réactivité des cavités hexagonales dépend de la nature de la distribution des charges dans la structure feuilletée de l'argile [1]. S'il n'y a pas de substitutions isomorphiques suffisamment proches, la cavité fonctionne comme un donneur d'électron très pauvre, où seules des molécules neutres et dipolaires, comme les molécules d'eau, peuvent se lier. Les complexes ainsi formés ne sont pas très stables, comme le montre l'inclusion aisément réversible d'une molécule d'eau ayant un de ses groupements hydroxyle dirigé à l'intérieur de la cavité, perpendiculairement à la surface siloxane. Si des substitutions suffisamment nombreuses de  $Al^{3+}$  par  $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes, cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs, les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs, lorsque le milieu est suffisamment acide [4]. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

## 1.2. La montmorillonite pontée

### 1.2.1. Introduction

Les argiles pontées sont parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux, développés par la technologie moléculaire. La présence de cette nouvelle structure poreuse

et l'incorporation de nouveaux emplacements actifs, présentent plusieurs applications possibles de ces matériaux. Le processus de pontage est récapitulé dans (figure1.5) et quelques paramètres de la structure de l'argile pontée sont indiqués dans (figure1.6).

La préparation des argiles pontées a été rapportée la première fois, il y a environ 20 ans. Les montmorillonites pontées avec des poly cations de l' $Al_{13}$  ont été rapportées la première fois par plusieurs auteurs en 1977 –1981 [5-10]. La préparation de ces solides peut être considérée comme conséquence logique de deux faits: en premier lieu, l'intercalation de grandes molécules organiques, dans l'espace intercalaire des couche des argiles, avait été rapportée longtemps plus tôt [11], et la chimie d'intercalation des argiles avait été largement étudiée [12]. En second lieu, l'existence, bien connue, d'espèce de polymère aluminium chargé positivement avait été précédemment rapportée dans la chimie de solution de cet élément

En fait, la structure du polycation d' $Al_{13}$  a été élucidée 20 ans avant [13].

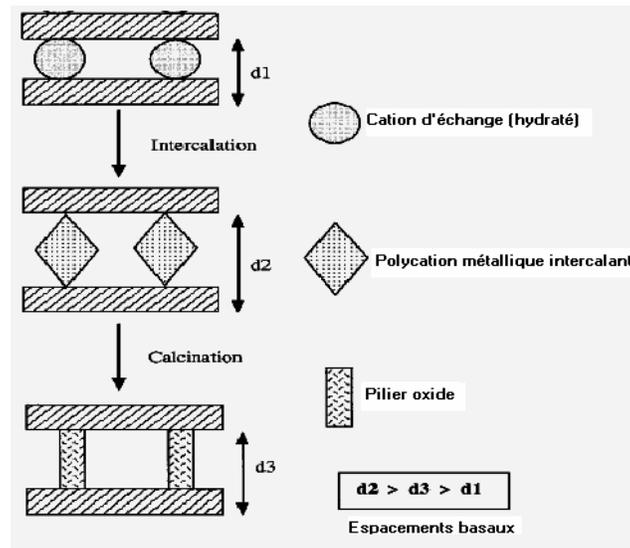


Figure 1.5 : Représentation du processus de pontage

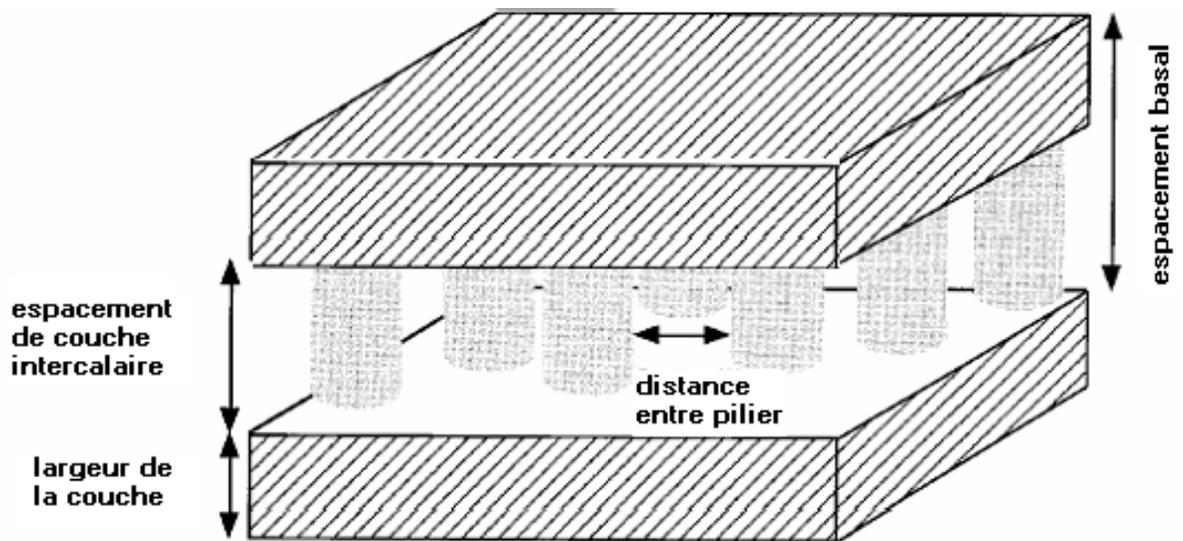


Figure 1.6 : La structure d'une argile pontée de couche intercalaire, avec la définition de quelques paramètres

L'intercalation des argiles pontées, avec des polyoxocations inorganiques, a montré une différence importante avec leurs contreparties organiques intercalées, à savoir leur comportement thermique. Bien que les composés organiques aient été facilement détruits sous chauffage, les nouveaux solides ont montré une stabilité thermique élevée. L'entretien de réseau poreux bien défini jusqu'aux températures relativement élevées, avec la présence des emplacements acides, a immédiatement suggéré des applications catalytiques potentielles exceptionnelles pour ces solides.

Au bout de plusieurs années, une grande quantité de travail a été effectuée dans ce domaine. Il y a déjà beaucoup d'articles synoptiques, rapportant de divers aspects de la préparation, de la caractérisation, ou des applications de ces solides [14 –24]. D'une façon générale, le procédé expérimental pour la synthèse d'une argile pontée, peut être décrit comme suit (voir la figure 1.7).

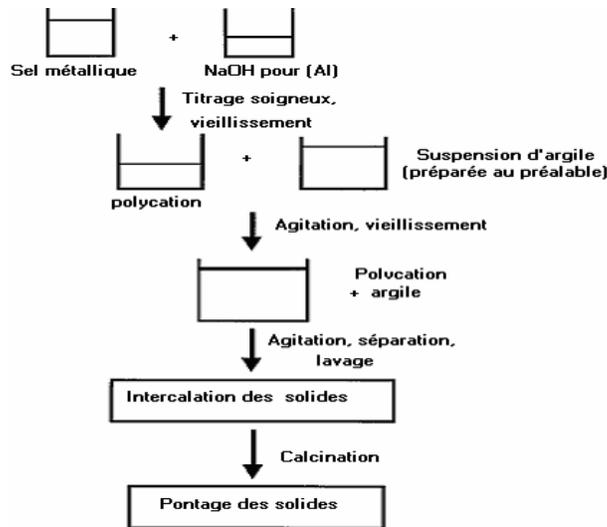


Figure 1.7 : La représentation schématique du procédé expérimental pour la synthèse des argiles intercalées et pontées

Une suspension contenant une argile pontée (montmorillonite, saponite, hectorite, etc...) est mélangée à une solution de polyoxocations. Cette solution avait été partiellement, hydrolysée, et vieillie, afin de polymériser un cation polyvalent. La réaction, entre le polycation et l'argile, comprenant la substitution des cations échangeables, dans l'espace de couche intercalaire de l'argile, par des polyoxocations inorganiques, est habituellement connue en tant que réaction ou intercalation cationique d'échange. Après la réaction, la suspension obtenue est séparée et lavée, isolant l'argile intercalée. Sa calcination à température élevée (400° C), stabilise le polymère cation, empêchant ainsi l'effondrement de l'espace de couche intercalaire et produisant une structure poreuse stable. Le polycation  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , habituellement noté comme  $Al_{13}$  est le plus employé.

Le pontage avec des poly cations formés sur l'hydrolyse du  $Zr^{4+}$  le  $Ti^{4+}$  le  $Cr^{3+}$  le  $Fe^{3+}$  ou le  $Ga^{3+}$  entre d'autres éléments, a été également rapporté [25 –35].

En plus de la nature métallique du cation, d'autres facteurs importants qui affectent les solutions intercalantes, devraient être pris en considération, comme les conditions de l'hydrolyse, de la concentration, du temps et des états du vieillissement.

Le procédé de mélanger, l'argile à la solution d'intercalation, affecte également le processus d'intercalation. Habituellement, l'argile est précédemment dispersée dans une

suspension, à laquelle une solution d'intercalation est ajoutée, ou vice versa (prenant en considération le pH de la solution d'intercalation). L'utilisation de l'argile sous forme de poudre, sans prétraitement, a été également rapportée [36-40]. L'effet du temps de réaction et d'autres conditions (la température, vitesse) ont été également étudiés par plusieurs auteurs [41-42].

Le lavage, le séchage, et les procédés de calcination ont une grande influence sur les propriétés des solides finis, particulièrement dans le développement de la porosité.

Le Séchage peut être effectué, à température ambiante ou dans un four de 40 –50 C°. Quelques auteurs ont précisé que les conditions du séchage ont une importance critique dans le développement de la porosité [43].

La calcination des solides, peut également être effectuée par différentes manières, pour mieux stabiliser les polycations métalliques. L'effet des différentes températures de calcination, a été également rapporté.

La croissance, et l'expansion rapide de ce domaine, sont évidentes dans la grande variété de nouvelles compositions de pilier, et dans les réactions, où les argiles pontées ont été appliquées avec succès, en tant que catalyseurs hétérogènes. Les propriétés catalytiques des solides résultants, sont également passées en revue, avec l'emphase dans l'utilisation des argiles pontées en tant que support catalytique.

### 1.2.2. Intercalation des argiles avec mélange de solutions contenant deux cations ou plus

L'intercalation des argiles, avec des solutions contenant deux cations, ou plus a été largement étudiée. Habituellement, le premier cation se polymérise facilement (Al est le plus étudié), Considérant que l'addition de petites fractions molaires d'un second cation, essaye d'améliorer les propriétés thermiques, d'adsorptions, et/ou catalytiques des solides finaux.

#### 1.2.2.1. Système d'aluminium et de lanthanide

Une des raisons principales de l'intercalation des argiles, avec des mélanges des cations est d'augmenter leur stabilité thermique. À cet égard, une des méthodes les plus largement répandues, a été d'enduire la Solutions pontante, avec des cations de lanthanide.

À notre connaissance, SHABTAI et al [44-46] étaient les premiers à préparer des solides pontés contenant la La ou le Ce et l'Al, en traitant précédemment par la  $La^{3+}$  ou  $Ce^{3+}$  avec le poly cations d' $Al_{13}$ . Jusqu'à 9,40 % en poids de La et 10,64 % en poids de Ce ont été fixés par les solides pontés .une argile intercalée non calcinée a donné des

espacements basaux de 17 –18 Å°, selon le vieillissement de la solution oligomère et du pH des suspensions d'argile. Les superficies spécifiques, qui étaient de 220 –280 m<sup>2</sup>/g, montrent une stabilité thermique élevée.

STERTE [47,48] a préparé La-Al-montmorillonite en utilisant un mélange de chlorure de lanthane et de chlorure d'aluminium. La solution d'intercalation été précédemment soumise au traitement hydro-thermique. Des espacements basaux, jusqu'à 26 Å°, ont été obtenus (rapport d'Al:La de 5: 1). Ces espacements basaux sont, à titre d'essai, associés à la formation de grands polymères d'Al et de La, sous traitement hydro-thermique des solutions.

Les superficies spécifiques ont pris des valeurs atteignant 493 m<sup>2</sup>/g, et le volume de pore était de 0,2 –0,3 cm<sup>3</sup>/g. Une contribution significative à la superficie des pores, plus petits que 9 Å°, a été trouvée.

Ces auteurs ont également disposé d'argiles pontées, contenant Al et La, Ce, Pr, ou Nd, ou le mélange des éléments de terre rare. Les résultats obtenus, pour les solides contenant le Ce, étaient semblables à ceux des solides contenant le La, tandis que l'utilisation du Nd ou du Pr n'a pas permis la formation de solides pontés à une stable porosité.

L'effet de la présence du La sur la stabilité thermique, du La-Al- montmorillonite a été étudiée par TRILLO et al [49-52]. L'espacement basale du solide ponté contenant le La était de 18,4 Å° à 300 °C et diminuant à 16,2 Å° après calcination à 500 °C. La superficie spécifique a diminué de 225 m<sup>2</sup>/g à 300 °C à 198 et 129 m<sup>2</sup>/g respectivement à 500°C et 700 °C.

En ce qui concerne des argiles pontées en Al, le lanthane semble exercer un léger effet positif sur la stabilité thermique de la montmorillonite pontée. Des auteurs ont proposé que la structure des La-Al- poly cations puisse être semblable à celle proposée par MCCAULEY [53] pour le cation Ce-Al-polymère, se composant de quatre unités Al<sub>13</sub> liées par une atome tétraédrique coordonné de cérium.

La synthèse de La-Ce-Al-montmorillonites a été rapportée par GONZALEZ et al [54-55]. Trois méthodes différentes de préparation ont été explorées:

- (1) intercaler préalablement la montmorillonite par le poly cation d' $Al_{13}$  avant de l'échanger par la terre rare,
- (2) addition des cations de terre rare à une solution d' $Al_{13}$ ,
- (3) cohydrolyser d' $Al_{13}$  et des cations de terre rare.

Des espacements basaux de  $17,7 \text{ \AA}$  et de superficie spécifique jusqu' à  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  ont été obtenus après calcination à  $500^\circ\text{C}$  en utilisant la deuxième méthode.

Les meilleurs résultats correspondent à l'échantillon préparé par la deuxième méthode. Cependant, les auteurs ont observé que la distribution des piliers, dans les solides obtenus par les méthodes 1 et 3, était hétérogène. L'activité catalytique était très différente pour les divers solides: Les échantillons préparés selon la troisième méthode étaient les plus en activité pour le craquage *de n* - heptane, tandis que ceux préparés par la deuxième méthode étaient plus proportionnés pour l'isomérisation de ce composé.

ZHAO et al [56] ont ponté la montmorillonite avec des solutions de La-Al avec un rapport de La/Al jusqu' à 1. La stabilité thermique des solides contenant le lanthane (les espacements basaux de  $17 - 18 \text{ \AA}$  jusqu' à  $500^\circ\text{C}$ ) était légèrement plus grande que celle des solides pontés en Al.

Ces auteurs ont postulé que les cations de  $La^{3+}$  sont incorporés aux emplacements octaédriques des oligomères d' $Al_{13}$ , ayant pour résultat des polycations de formule générale  $[Al (Al_{12-x} La_x) O_4 (OH)_{24}]^{7+}$  qui maintiennent la structure de KEGGIN. Les solides contenant du La étaient plus en activité que les argiles pontées en Al en craquage de cumène et du 1, 2,4 triméthylbenzène disproportionné.

Des solutions contenant les polyoxocations d'Al et les sels de  $La^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  ont été employées par BOOIJ et al [57-58] dans l'intercalation de différentes argiles (bentonite, saponite, et hectorite). Elles ont rapporté les grands espacements basaux ( $24,8 - 25,7 \text{ \AA}$ ) après la calcination à  $500^\circ\text{C}$ .

Les auteurs ont suggéré la formation de Ce/Al appuyée sur des polyoxocations d'Al, favorisée par les concentrations élevées en Al ( $\geq 3,7$  moles/l) et un rapport molaire d'OH/Al de 2,5. On a observé ces espacements basaux pour des solides avec une petite quantité de lanthanide, même avec des rapports de Ce/Al et de La/Al de 1/30. Des superficies spécifiques jusqu' à  $431 \text{ m}^2/\text{g}$  ont été réalisées.

PIRES et al [59] ont rapporté le pontage de trois montmorillonites naturelles d'origines diverse, avec des solutions de Ce-Al vieilles hydro-thermiquement (rapport d'Al/Ce  $\leq 5$ ). Les échantillons échangés ont été étudiés par la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), indiquant que le comportement thermique, de l'échantillon préparé par l'intermédiaire du reflux, était différent des autres échantillons, suggérant une forte interaction entre Ce –Al.

Les solides étaient stables quand ils sont calcinés à 700°C. Les conditions auxquelles on a un grand espacement basales (21,2 Å), et une superficie spécifique de (346 m<sup>2</sup>/g), et un volume poreux de (0,18 cm<sup>3</sup>/g) ont été obtenus. .

DOMYNGUEZ et al [60] ont également étudié l'hydrolyse des systèmes Al-La et Ce-Al récemment. Dans l'ancien cas, on n'a observé aucune évidence des interactions entre les deux espèces en solution. Les cations La<sup>+3</sup> ne sont pas incorporés dans Al<sub>13</sub> polycations, et ils ne se polymérisent pas.

Ces auteurs ont proposé que les propriétés des solides, contenant du La, puissent être dûes à une interaction forte dans le spinelle comme des structures. Concernant le système Ce –Al, les auteurs ont trouvé l'évidence d'une interaction forte pour Ce (III) et Ce (IV) avec Al (III).

Dans notre travail, nous avons comparé l'effet du support montmorillonite avec un support classique ; alumine gamma, dopée par Ce et La. Le support alumine gamma, a été étudié dans d'autres travaux [61-70].

### 1.3. Application dans le test catalytique

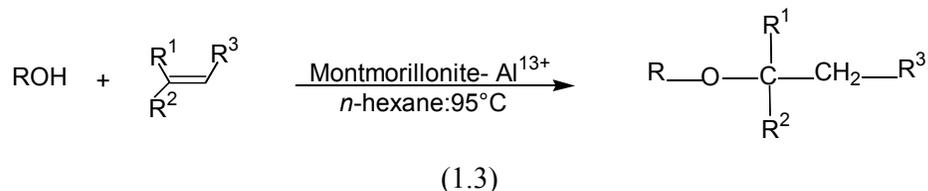
Différentes réactions organiques sont catalysées par des acides de BRONSTED et ou LEWIS. De ce fait, l'usage de la montmorillonite comme support catalytique, dans ce type de réaction, est devenu très efficace.

Nous citons quelques exemples de réactions, catalysées avec une grande efficacité par la montmorillonite [71] les réactions d'addition et d'élimination

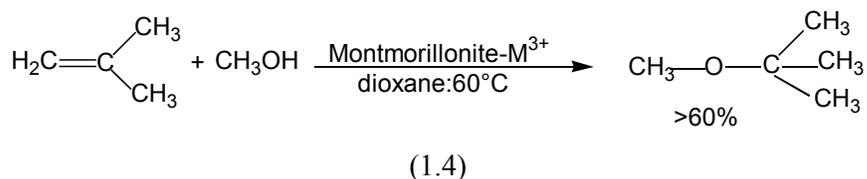
#### 1.3.1. Réactions catalysées par les acides de BRONSTED

### 1.3.1.1. Formation d'éther

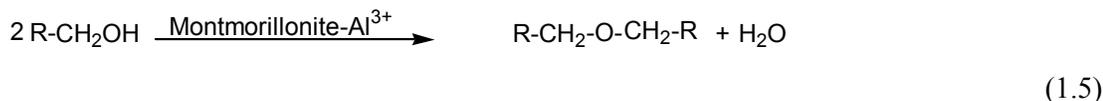
Des éthers mélangés ou asymétriques sont préparés par chauffage en reflux, d'une solution d'alcool et d'oléfine dans *n* - hexane et utilisant la montmorillonite échangée par Al<sup>3+</sup>.



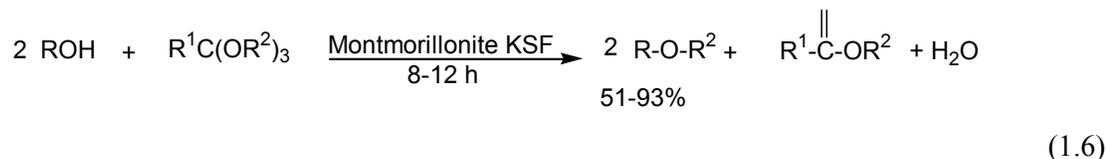
Le rendement est excellent avec des alcools primaires. Avec les alcools secondaires le rendement est modéré. Les alcools tertiaires ne donnent pas d'éthers, parce qu'ils se déshydratent plus facilement. L'oléfine, peut former un carbocation intermédiaire relativement stable, soit benzylique tertiaire, soit allylique tertiaire. Cette réaction de formation d'éther, est plus rentable que la synthèse conventionnelle, du type WILLIAMSON.



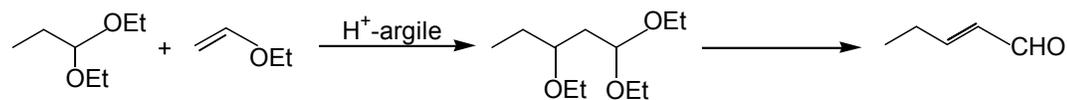
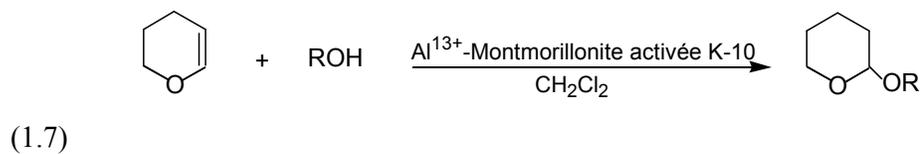
Par le même processus, les alcools primaires mènent à des éthers, symétriques.



Des éthers, ont également été préparés grâce la réaction des alcools primaires avec des ortho esters.

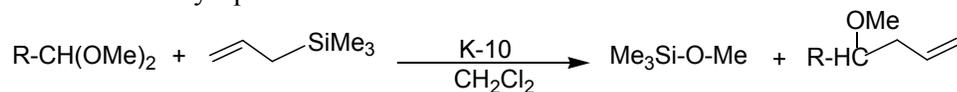


L'addition d'alcool aux éthers, a lieu facilement sous catalyseur d'argile.

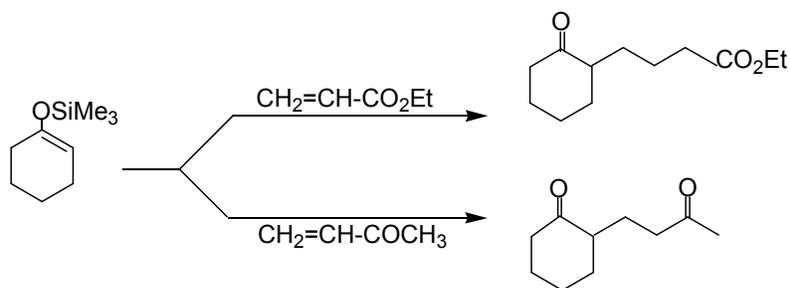


L'acétal dans l'équation ci-dessus, dans le traitement d'acide de sodium formique, donne l'aldéhyde  $\alpha$   $\beta$ -insaturé, 2-pentenal.

La réaction des acétals avec l'allyle triméthyl silane, en présence de montmorillonite K-10, donne des éthers allyliques.



l'Addition de Michael, des éthers de silylenol, aux cétones et aux esters  $\alpha$   $\beta$ - insaturés, qui se produit sous catalyseurs d'argile, donne de bons rendements.



### 1.3.1.2. Estérification

Les méthodes conventionnelles d'estérification impliquent habituellement l'ordre suivant dans la réaction :

- (1) la conversion d'un acide carboxylique en chlorure acide, suivi par un traitement, avec l'alcool, en présence d'une base, ou
- (2) en chauffant un mélange d'acide carboxylique et d'alcool en présence d'un déshydratant, tel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, gel de silice, etc.

Dans la plupart de ces réactions, les sous-produits et les réactifs, tels SOCl<sub>2</sub> ou PCl<sub>5</sub>, utilisés dans la première méthode pour la préparation de chlorures acides, ou les acides concentrés utilisés dans la seconde méthode, sont fortement corrosifs et extrêmement polluants. Interdire totalement ces produits chimiques dans la synthèse est, non seulement salubre à l'environnement, mais également, réduit considérablement le coût de production

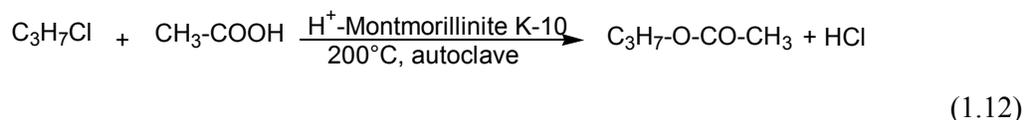
Trois méthodes de réactions pour la formation d'ester en présence d'un catalyseur à base d'argile sont connues.

- a) addition d'un acide carboxylique et d'une oléfine en présence de la montmorillonite K-10, conduit à la formation d'un ester, comme c'est indiqué ci-dessous.

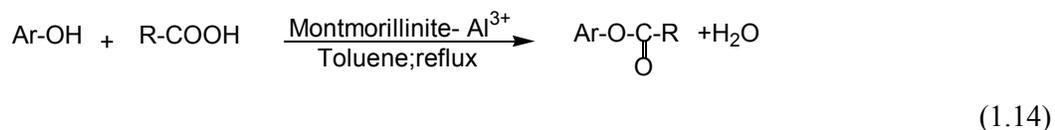
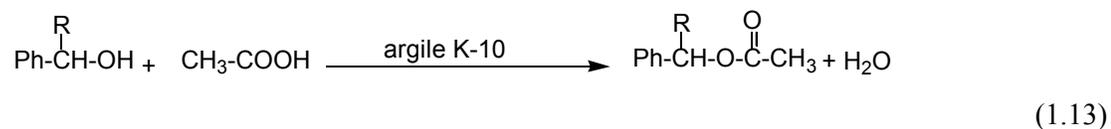


(1.11)

- b) la substitution de l'halogénure d'alkyle par l'acide carboxylique a été réalisée, en chauffant les réactifs en présence d'argile acide dans l'autoclave.

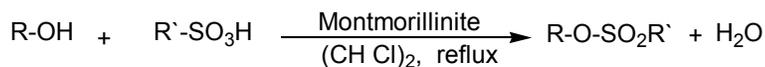


- c) le mélange en reflux, d'alcool ou de phénol avec l'acide carboxylique, en présence des catalyseurs d'argile, dans des solvants mène aux esters.

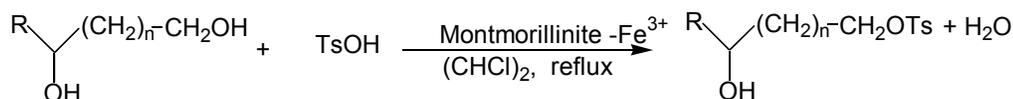


d) d'une façon analogue, les esters de tosyl ou de sulphonyl sont préparés avec de bons rendements, en chauffant à reflux, des alcools avec des acides sulfoniques en présence de  $\text{Fe}^{3+}$  - montmorillonite dans le solvant dichloro-éthylène.

Les diols peuvent être sélectivement mono tosylés.



(1.15)

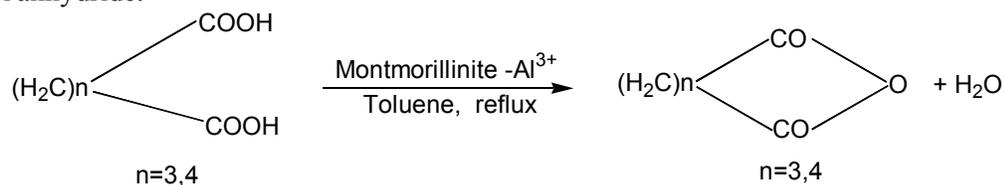


(1.16)

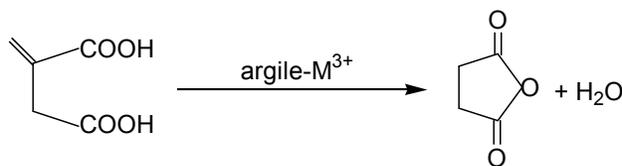
### 1.3.1.3. Formation d'anhydride

Une autre réaction facile de déshydratation, se produisant en présence d'argile acide, est la formation des anhydrides cycliques, à partir d'acides dicarboxyliques, de 5 et de 6-carbones.

Notez que la double liaison fragile dans l'acide itaconique n'a pas été isomérisée dans l'anhydride.



(1.17)

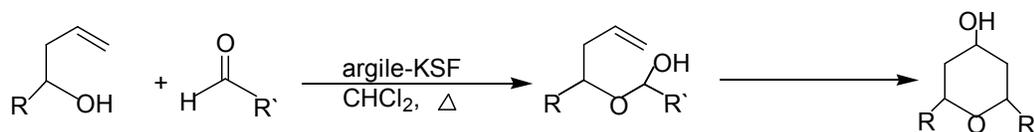


(1.18)

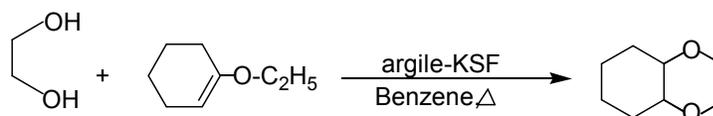
### 1.3.1.4. Réaction des alcools avec des cétones et des aldéhydes

L'addition d'alcools aux composés carbonyles, se produit facilement, en présence de montmorillonite. Les acétals ont été préparés en tirant profit de ce fait.

Récemment, on a observé que des alcools homos allyliques ajoutés aux aldéhydes, mènent aux intermédiaires d'hémi-acétal, qui subissent plus loin, une transformation intramoléculaire pour donner les produits de la cyclisation du type Prins



(1.19)



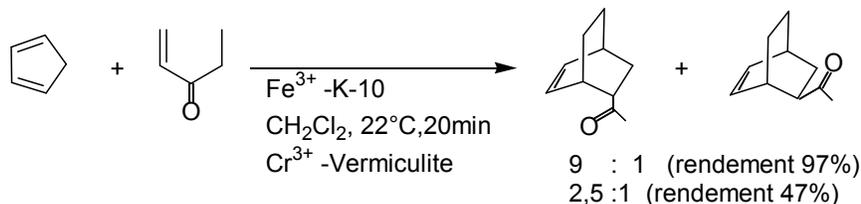
(1.20)

#### 1.3.1.5. Addition DIELS-ALDER

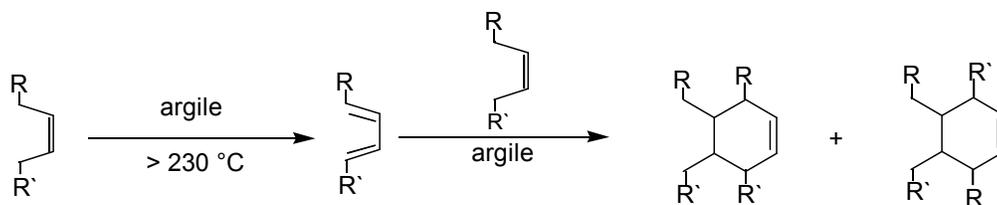
Bien que la réaction – DIELS-ALDER soit thermiquement permise, elle ne se produit pas spontanément avec tous les diènes et dienophiles. Cependant, les taux de réaction lente sont considérablement accélérés quand ils sont effectués en utilisant des catalyseurs d'argile, même dans des conditions très modérées.

Un important et utile résultat dans ces réactions est que le rapport d'endo/exo peut être manoeuvré en changeant les cations échangeables, parce que la géométrie d'état de transition est commandée par l'espacement de couche intercalaire. (Un espacement plus étroit favorise l'isomère d'exo, car il est plus compact que l'isomère d'endo).

Le caractère catalytique des argiles dans ces réactions est dû à leur acidité de LEWIS.



(1.21)



(1.22)

La première réaction de DIELS–ALDER effectuée sur une échelle industrielle était la dimérisation de l'acide oléique sur la montmorillonite, et est schématiquement présentée dans la deuxième équation ci-dessus. (Il est admis que seulement la première étape de la déshydrogénation est catalysée par l'argile, mais pas la partie concernant l'addition DIELS–ALDER).

#### 1.3.1.6. Réactions de réarrangement

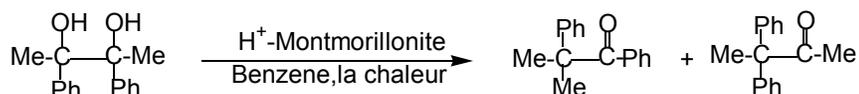
Un bon nombre de réactions de réarrangement/isomérisation a été effectué en utilisant des catalyseurs d'argile. Isomérisation *de n* – alcanes en alcanes à chaînes ramifiées par l'intermédiaire d'argile, est l'une des plus importantes techniques dans l'industrie pétrochimique.

Les argiles ayant l'acidité de BRONSTED ou l'acidité de LEWIS peuvent provoquer des réarrangement / isomérisation désirés, sous des conditions modérées.

#### a) Réaction de Pinacol-pinacolone

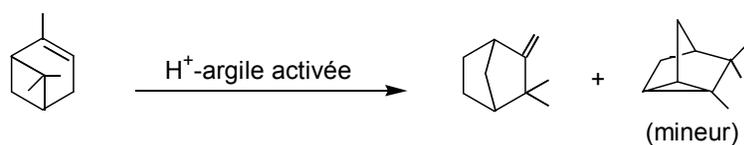
C'est une réaction simple du 1,2-glycol tertiaire catalysé par des acides, dans lesquels un groupe alkylique ou arylique émigre à une position adjacente.

La montmorillonite avec acidité de BRONSTED est bien adaptée à catalyser de telles réactions, et d'excellents résultats ont été obtenus.



(1.23)

b. Isomérisation de  $\alpha$ - pinène en camphène et le longifolène en l'isolongifolène ont été menées avec de bons rendements sur une montmorillonite traitée par acide.



(1.24)



(1.25)

c) l'isomérisation des éthers aryles allyliques à haute température, en présence de la montmorillonite (acidité de BRONSTED), conduit à la migration du groupement allylique dans la position ortho- au groupement phénolique OH.

On obtient, à la fin, des dérivés du benzopyran par l'addition de  $H^+$  sur les doubles liaisons  $C=C$ .



(1.26)

# CHAPITRE 1.

## LES SUPPORTS CATALYTIQUES

### 1.1. La montmorillonite

#### 1.1.1. Description de la structure feuilletée de la montmorillonite

##### 1.1.1.1. Composition des feuillets

La montmorillonite est composée de particules d'un diamètre inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant dans l'espace, une structure de type "jeu de cartes" (Figure 1.1)

Les feuillets de la montmorillonite sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium)  $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$  emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (structure dite T.O.T. ou (2:1)). (Figure1.2).

L'épaisseur totale du feuillet, et de l'espace inter feuillet associé, est d'environ 14 Å. Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, et cette épaisseur est alors susceptible d'augmenter. Une représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite, est montrée sur la (Figure 1.3).

##### 1.1.1.2. La charge de surface

Les études électrocinétiques menées sur la montmorillonite indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celle-ci portant une charge négative à sa surface, neutralisée par des cations dits "Compensateurs". L'origine de cette charge de surface provient de substitutions iso-morphiques,, au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille, mais de charge inférieure [1].

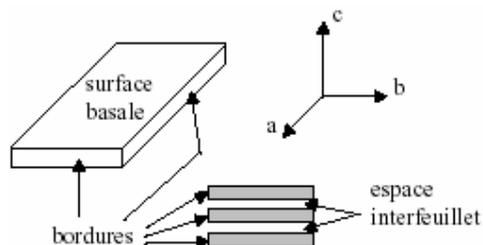


Figure 1.1 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

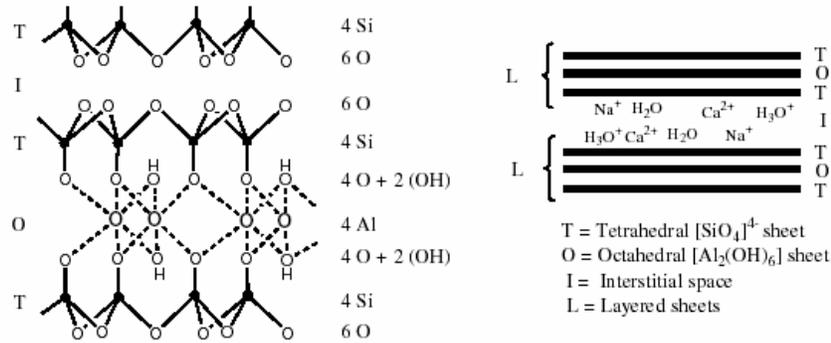


Figure 1.2 : structure de la montmorillonite

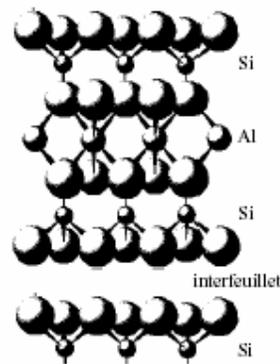


Figure 1.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite

D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface. Certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celles d'hydroxyles structuraux en surface

### 1.1.1.3. Compensation de la charge de surface

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, (sodium et calcium dans le cas des smectites). Ces contre ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations

peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné [2].

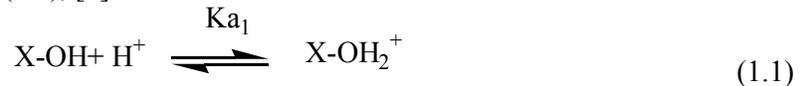
Dans le cas des montmorillonites, la littérature [2,3] rapporte des valeurs d'échange cationique comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile.

#### 1.1.1.4. Les réactions de surface

La capacité d'échange cationique des smectites résulte de deux grands types d'interaction des cations avec la surface. Le premier type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution. Le deuxième type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre ions sont notés cations compensateurs.

##### 1.1.1.4.1. Influence du pH

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins, selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH. Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées par les équations (1.1) et (1.2), [4] :



Où  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  sont les constantes respectives de ces équilibres, et X représente soit Al soit Si. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire. En fonction du pH, les bordures du minéral acquièrent donc une charge positive, nulle ou négative.

##### 1.1.1.4.2. Les cations compensateurs

Il existe un autre type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant également dans la capacité d'échange cationique, mais sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption, indépendante du pH, est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les espaces inters feuillets. La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions iso-morphiques, au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène, présent à la surface d'une smectite, est

appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium (Figure 1.4).

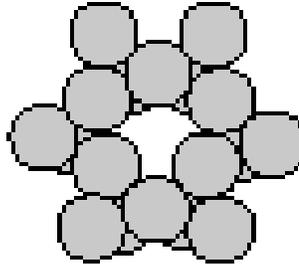


Figure 1.4 : Représentation schématique d'une cavité hexagonale sur une surface siloxane argileuse, d'après SPOSITO [1]. Les sphères représentent des atomes d'oxygène.

La réactivité des cavités hexagonales dépend de la nature de la distribution des charges dans la structure feuilletée de l'argile [1]. S'il n'y a pas de substitutions isomorphiques suffisamment proches, la cavité fonctionne comme un donneur d'électron très pauvre, où seules des molécules neutres et dipolaires, comme les molécules d'eau, peuvent se lier. Les complexes ainsi formés ne sont pas très stables, comme le montre l'inclusion aisément réversible d'une molécule d'eau ayant un de ses groupements hydroxyle dirigé à l'intérieur de la cavité, perpendiculairement à la surface siloxane. Si des substitutions suffisamment nombreuses de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions iso morphiques de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes, cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs, les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs, lorsque le milieu est suffisamment acide [4]. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

## 1.2. La montmorillonite pontée

### 1.2.1. Introduction

Les argiles pontées sont parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux, développés par la technologie moléculaire. La présence de cette nouvelle structure poreuse et l'incorporation de nouveaux emplacements actifs, présentent plusieurs applications possibles de ces matériaux. Le processus de pontage est récapitulé dans (figure1.5) et quelques paramètres de la structure de l'argile pontée sont indiqués dans (figure1.6).

La préparation des argiles pontées a été rapportée la première fois, il y a environ 20 ans. Les montmorillonites pontées avec des poly cations de l' $Al_{13}$  ont été rapportées la première fois par plusieurs auteurs en 1977 –1981 [5-10]. La préparation de ces solides peut être considérée comme conséquence logique de deux faits: en premier lieu, l'intercalation de grandes molécules organiques, dans l'espace intercalaire des couche des argiles, avait été rapportée longtemps plus tôt [11], et la chimie d'intercalation des argiles avait été largement étudiée [12]. En second lieu, l'existence, bien connue, d'espèce de polymère aluminium chargé positivement avait été précédemment rapportée dans la chimie de solution de cet élément

En fait, la structure du polycation d' $Al_{13}$  a été élucidée 20 ans avant [13].

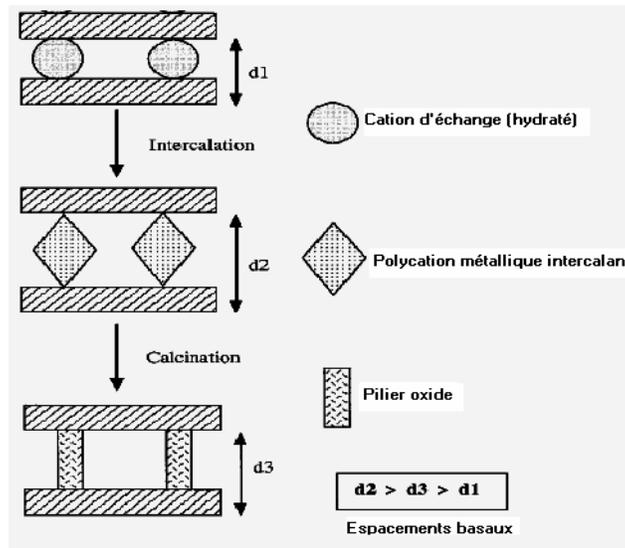


Figure 1.5 : Représentation du processus de pontage

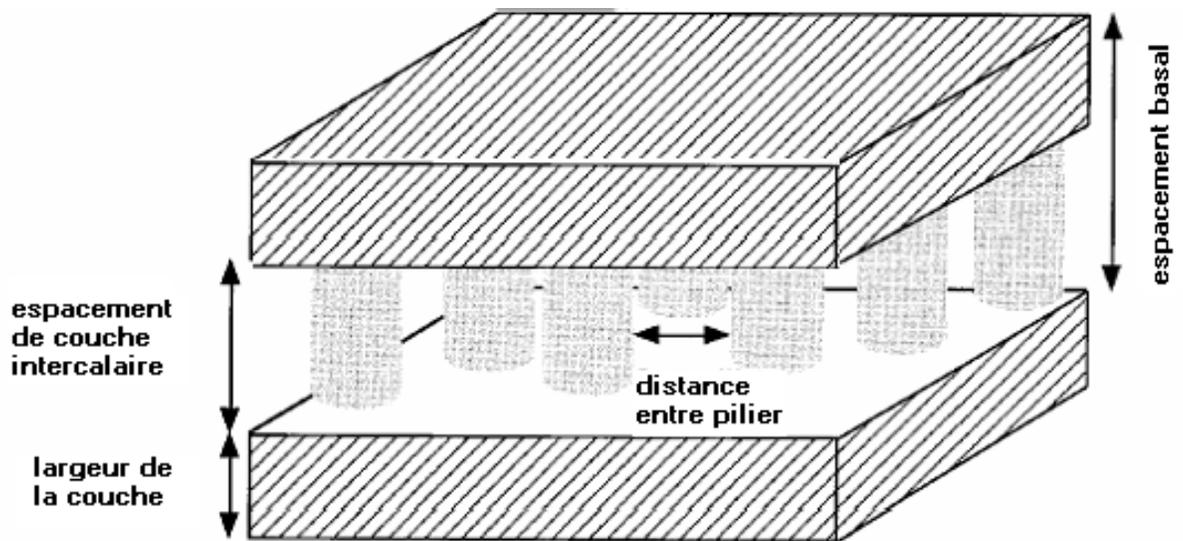


Figure 1.6 : La structure d'une argile pontée de couche intercalaire, avec la définition de quelques paramètres

L'intercalation des argiles pontées, avec des polyoxocations inorganiques, a montré une différence importante avec leurs contreparties organiques intercalées, à savoir leur comportement thermique. Bien que les composés organiques aient été facilement détruits sous chauffage, les nouveaux solides ont montré une stabilité thermique élevée. L'entretien de réseau poreux bien défini jusqu'aux températures relativement élevées, avec la présence des emplacements acides, a immédiatement suggéré des applications catalytiques potentielles exceptionnelles pour ces solides.

Au bout de plusieurs années, une grande quantité de travail a été effectuée dans ce domaine. Il y a déjà beaucoup d'articles synoptiques, rapportant de divers aspects de la préparation, de la caractérisation, ou des applications de ces solides [14 –24]. D'une façon générale, le procédé expérimental pour la synthèse d'une argile pontée, peut être décrit comme suit (voir la figure 1.7).

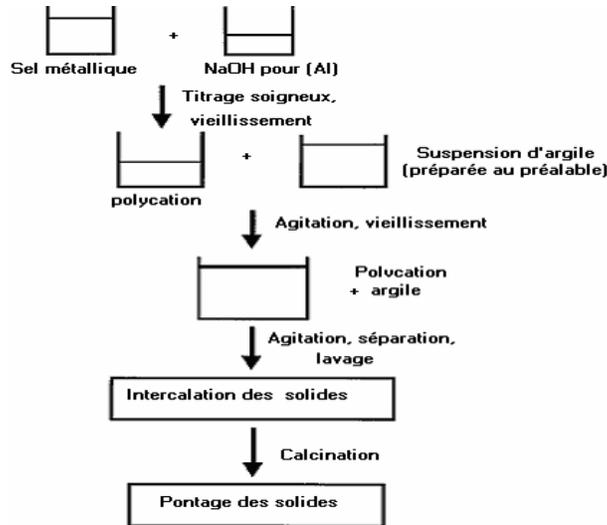


Figure 1.7 : La représentation schématique du procédé expérimental pour la synthèse des argiles intercalées et pontées

Une suspension contenant une argile pontée (montmorillonite, saponite, hectorite, etc...) est mélangée à une solution de polyoxocations. Cette solution avait été partiellement, hydrolysée, et vieillie, afin de polymériser un cation polyvalent. La réaction, entre le polycation et l'argile, comprenant la substitution des cations échangeables, dans l'espace de couche intercalaire de l'argile, par des polyoxocations inorganiques, est habituellement connue en tant que réaction ou intercalation cationique d'échange. Après la réaction, la suspension obtenue est séparée et lavée, isolant l'argile intercalée. Sa calcination à température élevée (400° C), stabilise le polymère cation, empêchant ainsi l'effondrement de l'espace de couche intercalaire et produisant une structure poreuse stable. Le polycation  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , habituellement noté comme  $Al_{13}$  est le plus employé.

Le pontage avec des poly cations formés sur l'hydrolyse du  $Zr^{4+}$  le  $Ti^{4+}$  le  $Cr^{3+}$  le  $Fe^{3+}$  ou le  $Ga^{3+}$  entre d'autres éléments, a été également rapporté [25 –35].

En plus de la nature métallique du cation, d'autres facteurs importants qui affectent les solutions intercalantes, devraient être pris en considération, comme les conditions de l'hydrolyse, de la concentration, du temps et des états du vieillissement.

Le procédé de mélanger, l'argile à la solution d'intercalation, affecte également le processus d'intercalation. Habituellement, l'argile est précédemment dispersée dans une

suspension, à laquelle une solution d'intercalation est ajoutée, ou vice versa (prenant en considération le pH de la solution d'intercalation). L'utilisation de l'argile sous forme de poudre, sans prétraitement, a été également rapportée [36-40]. L'effet du temps de réaction et d'autres conditions (la température, vitesse) ont été également étudiés par plusieurs auteurs [41-42].

Le lavage, le séchage, et les procédés de calcination ont une grande influence sur les propriétés des solides finis, particulièrement dans le développement de la porosité.

Le Séchage peut être effectué, à température ambiante ou dans un four de 40 –50 C°. Quelques auteurs ont précisé que les conditions du séchage ont une importance critique dans le développement de la porosité [43].

La calcination des solides, peut également être effectuée par différentes manières, pour mieux stabiliser les polycations métalliques. L'effet des différentes températures de calcination, a été également rapporté.

La croissance, et l'expansion rapide de ce domaine, sont évidentes dans la grande variété de nouvelles compositions de pilier, et dans les réactions, où les argiles pontées ont été appliquées avec succès, en tant que catalyseurs hétérogènes. Les propriétés catalytiques des solides résultants, sont également passées en revue, avec l'emphase dans l'utilisation des argiles pontées en tant que support catalytique.

### 1.2.2. Intercalation des argiles avec mélange de solutions contenant deux cations ou plus

L'intercalation des argiles, avec des solutions contenant deux cations, ou plus a été largement étudiée. Habituellement, le premier cation se polymérise facilement (Al est le plus étudié), Considérant que l'addition de petites fractions molaires d'un second cation, essaye d'améliorer les propriétés thermiques, d'adsorptions, et/ou catalytiques des solides finaux.

#### 1.2.2.1. Système d'aluminium et de lanthanide

Une des raisons principales de l'intercalation des argiles, avec des mélanges des cations est d'augmenter leur stabilité thermique. À cet égard, une des méthodes les plus largement répandues, a été d'enduire la Solutions pontante, avec des cations de lanthanide.

À notre connaissance, SHABTAI et al [44-46] étaient les premiers à préparer des solides pontés contenant la La ou le Ce et l'Al, en traitant précédemment par la  $La^{3+}$  ou  $Ce^{3+}$  avec le poly cations d' $Al_{13}$ . Jusqu'à 9,40 % en poids de La et 10,64 % en poids de Ce ont été fixés par les solides pontés .une argile intercalée non calcinée a donné des

espacements basaux de 17 –18 Å°, selon le vieillissement de la solution oligomère et du pH des suspensions d'argile. Les superficies spécifiques, qui étaient de 220 –280 m<sup>2</sup>/g, montrent une stabilité thermique élevée.

STERTE [47,48] a préparé La-Al-montmorillonite en utilisant un mélange de chlorure de lanthane et de chlorure d'aluminium. La solution d'intercalation été précédemment soumise au traitement hydro-thermique. Des espacements basaux, jusqu'à 26 Å°, ont été obtenus (rapport d'Al:La de 5: 1). Ces espacements basaux sont, à titre d'essai, associés à la formation de grands polymères d'Al et de La, sous traitement hydro-thermique des solutions.

Les superficies spécifiques ont pris des valeurs atteignant 493 m<sup>2</sup>/g, et le volume de pore était de 0,2 –0,3 cm<sup>3</sup>/g. Une contribution significative à la superficie des pores, plus petits que 9 Å°, a été trouvée.

Ces auteurs ont également disposé d'argiles pontées, contenant Al et La, Ce, Pr, ou Nd, ou le mélange des éléments de terre rare. Les résultats obtenus, pour les solides contenant le Ce, étaient semblables à ceux des solides contenant le La, tandis que l'utilisation du Nd ou du Pr n'a pas permis la formation de solides pontés à une stable porosité.

L'effet de la présence du La sur la stabilité thermique, du La-Al- montmorillonite a été étudiée par TRILLO et al [49-52]. L'espacement basale du solide ponté contenant le La était de 18,4 Å° à 300 °C et diminuant à 16,2 Å° après calcination à 500 °C. La superficie spécifique a diminué de 225 m<sup>2</sup>/g à 300 °C à 198 et 129 m<sup>2</sup>/g respectivement à 500°C et 700 °C.

En ce qui concerne des argiles pontées en Al, le lanthane semble exercer un léger effet positif sur la stabilité thermique de la montmorillonite pontée. Des auteurs ont proposé que la structure des La-Al- poly cations puisse être semblable à celle proposée par MCCAULEY [53] pour le cation Ce-Al-polymère, se composant de quatre unités Al<sub>13</sub> liées par une atome tétraédrique coordonné de cérium.

La synthèse de La-Ce-Al-montmorillonites a été rapportée par GONZALEZ et al [54-55]. Trois méthodes différentes de préparation ont été explorées:

- (1) intercaler préalablement la montmorillonite par le poly cation d' $Al_{13}$  avant de l'échanger par la terre rare,
- (2) addition des cations de terre rare à une solution d' $Al_{13}$ ,
- (3) cohydrolyser d' $Al_{13}$  et des cations de terre rare.

Des espacements basaux de  $17,7 \text{ \AA}$  et de superficie spécifique jusqu' à  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  ont été obtenus après calcination à  $500^\circ\text{C}$  en utilisant la deuxième méthode.

Les meilleurs résultats correspondent à l'échantillon préparé par la deuxième méthode. Cependant, les auteurs ont observé que la distribution des piliers, dans les solides obtenus par les méthodes 1 et 3, était hétérogène. L'activité catalytique était très différente pour les divers solides: Les échantillons préparés selon la troisième méthode étaient les plus en activité pour le craquage *de n* - heptane, tandis que ceux préparés par la deuxième méthode étaient plus proportionnés pour l'isomérisation de ce composé.

ZHAO et al [56] ont ponté la montmorillonite avec des solutions de La-Al avec un rapport de La/Al jusqu' à 1. La stabilité thermique des solides contenant le lanthane (les espacements basaux de  $17 - 18 \text{ \AA}$  jusqu' à  $500^\circ\text{C}$ ) était légèrement plus grande que celle des solides pontés en Al.

Ces auteurs ont postulé que les cations de  $La^{3+}$  sont incorporés aux emplacements octaédriques des oligomères d' $Al_{13}$ , ayant pour résultat des polycations de formule générale  $[Al (Al_{12-x}La_x) O_4 (OH)_{24}]^{7+}$  qui maintiennent la structure de KEGGIN. Les solides contenant du La étaient plus en activité que les argiles pontées en Al en craquage de cumène et du 1, 2,4 triméthylbenzène disproportionné.

Des solutions contenant les polyoxocations d'Al et les sels de  $La^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  ont été employées par BOOIJ et al [57-58] dans l'intercalation de différentes argiles (bentonite, saponite, et hectorite). Elles ont rapporté les grands espacements basaux ( $24,8 - 25,7 \text{ \AA}$ ) après la calcination à  $500^\circ\text{C}$ .

Les auteurs ont suggéré la formation de Ce/Al appuyée sur des polyoxocations d'Al, favorisée par les concentrations élevées en Al ( $\geq 3,7$  moles/l) et un rapport molaire d'OH/Al de 2,5. On a observé ces espacements basaux pour des solides avec une petite quantité de lanthanide, même avec des rapports de Ce/Al et de La/Al de 1/30. Des superficies spécifiques jusqu' à  $431 \text{ m}^2/\text{g}$  ont été réalisées.

PIRES et al [59] ont rapporté le pontage de trois montmorillonites naturelles d'origines diverse, avec des solutions de Ce-Al vieilles hydro-thermiquement (rapport d'Al/Ce  $\leq 5$ ). Les échantillons échangés ont été étudiés par la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), indiquant que le comportement thermique, de l'échantillon préparé par l'intermédiaire du reflux, était différent des autres échantillons, suggérant une forte interaction entre Ce –Al.

Les solides étaient stables quand ils sont calcinés à 700°C. Les conditions auxquelles on a un grand espacement basales (21,2 Å), et une superficie spécifique de (346 m<sup>2</sup>/g), et un volume poreux de (0,18 cm<sup>3</sup>/g) ont été obtenus. .

DOMYNGUEZ et al [60] ont également étudié l'hydrolyse des systèmes Al-La et Ce-Al récemment. Dans l'ancien cas, on n'a observé aucune évidence des interactions entre les deux espèces en solution. Les cations La<sup>+3</sup> ne sont pas incorporés dans Al<sub>13</sub> polycations, et ils ne se polymérisent pas.

Ces auteurs ont proposé que les propriétés des solides, contenant du La, puissent être dûes à une interaction forte dans le spinelle comme des structures. Concernant le système Ce –Al, les auteurs ont trouvé l'évidence d'une interaction forte pour Ce (III) et Ce (IV) avec Al (III).

Dans notre travail, nous avons comparé l'effet du support montmorillonite avec un support classique ; alumine gamma, dopée par Ce et La. Le support alumine gamma, a été étudié dans d'autres travaux [61-70].

### 1.3. Application dans le test catalytique

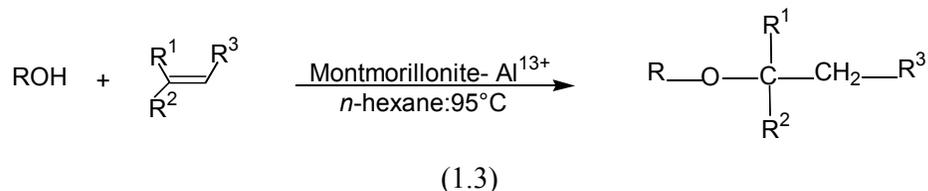
Différentes réactions organiques sont catalysées par des acides de BRONSTED et ou LEWIS. De ce fait, l'usage de la montmorillonite comme support catalytique, dans ce type de réaction, est devenu très efficace.

Nous citons quelques exemples de réactions, catalysées avec une grande efficacité par la montmorillonite [71] les réactions d'addition et d'élimination

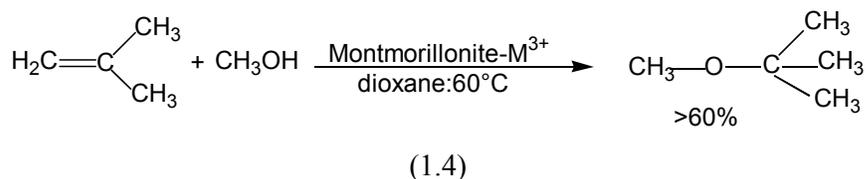
#### 1.3.1. Réactions catalysées par les acides de BRONSTED

### 1.3.1.1. Formation d'éther

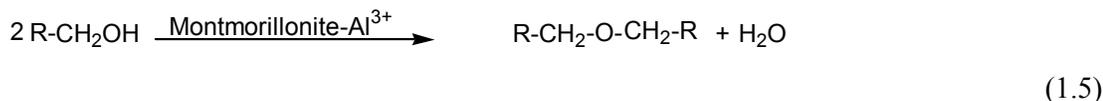
Des éthers mélangés ou asymétriques sont préparés par chauffage en reflux, d'une solution d'alcool et d'oléfine dans *n* - hexane et utilisant la montmorillonite échangée par  $Al^{3+}$ .



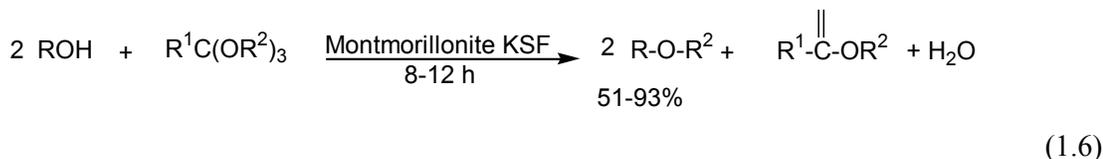
Le rendement est excellent avec des alcools primaires. Avec les alcools secondaires le rendement est modéré. Les alcools tertiaires ne donnent pas d'éthers, parce qu'ils se déshydratent plus facilement. L'oléfine, peut former un carbocation intermédiaire relativement stable, soit benzylique tertiaire, soit allylique tertiaire. Cette réaction de formation d'éther, est plus rentable que la synthèse conventionnelle, du type WILLIAMSON.



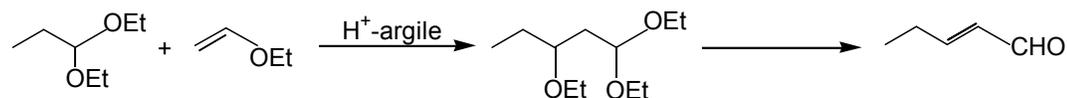
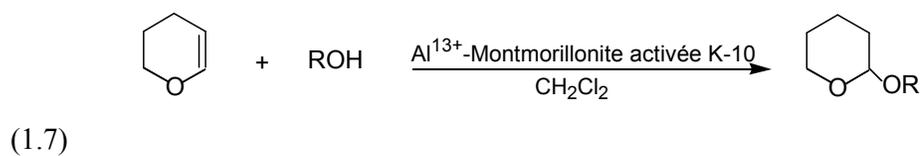
Par le même processus, les alcools primaires mènent à des éthers, symétriques.



Des éthers, ont également été préparés grâce la réaction des alcools primaires avec des ortho esters.

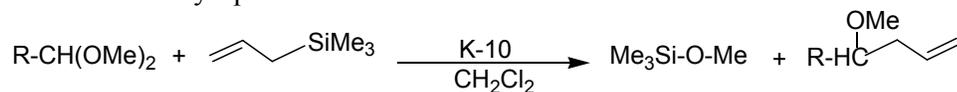


L'addition d'alcool aux éthers, a lieu facilement sous catalyseur d'argile.

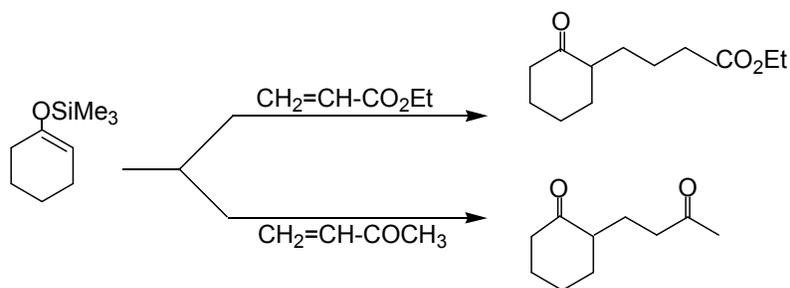


L'acétal dans l'équation ci-dessus, dans le traitement d'acide de sodium formique, donne l'aldéhyde  $\alpha$   $\beta$ -insaturé, 2-pentenal.

La réaction des acétals avec l'allyle triméthyl silane, en présence de montmorillonite K-10, donne des éthers allyliques.



l'Addition de Michael, des éthers de silylenol, aux cétones et aux esters  $\alpha$   $\beta$ - insaturés, qui se produit sous catalyseurs d'argile, donne de bons rendements.



### 1.3.1.2. Estérification

Les méthodes conventionnelles d'estérification impliquent habituellement l'ordre suivant dans la réaction :

- (1) la conversion d'un acide carboxylique en chlorure acide, suivi par un traitement, avec l'alcool, en présence d'une base, ou
- (2) en chauffant un mélange d'acide carboxylique et d'alcool en présence d'un déshydratant, tel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, gel de silice, etc.

Dans la plupart de ces réactions, les sous-produits et les réactifs, tels SOCl<sub>2</sub> ou PCl<sub>5</sub>, utilisés dans la première méthode pour la préparation de chlorures acides, ou les acides concentrés utilisés dans la seconde méthode, sont fortement corrosifs et extrêmement polluants. Interdire totalement ces produits chimiques dans la synthèse est, non seulement salubre à l'environnement, mais également, réduit considérablement le coût de production

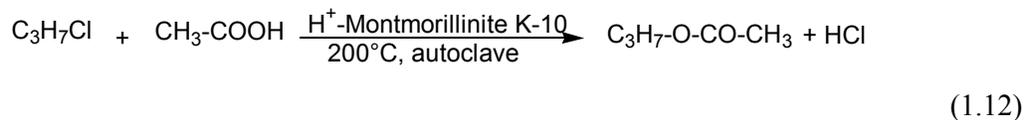
Trois méthodes de réactions pour la formation d'ester en présence d'un catalyseur à base d'argile sont connues.

- a) addition d'un acide carboxylique et d'une oléfine en présence de la montmorillonite K-10, conduit à la formation d'un ester, comme c'est indiqué ci-dessous.

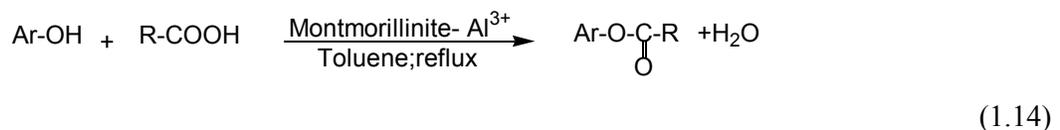
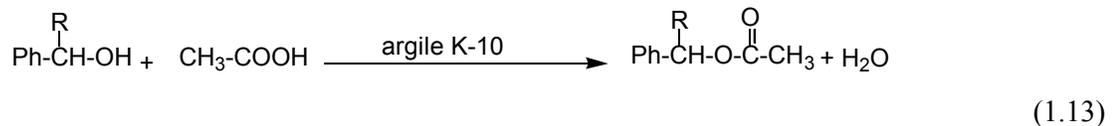


(1.11)

- b) la substitution de l'halogénure d'alkyle par l'acide carboxylique a été réalisée, en chauffant les réactifs en présence d'argile acide dans l'autoclave.

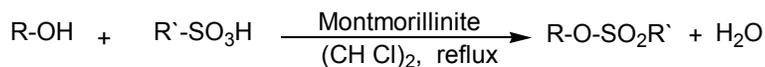


- c) le mélange en reflux, d'alcool ou de phénol avec l'acide carboxylique, en présence des catalyseurs d'argile, dans des solvants mène aux esters.

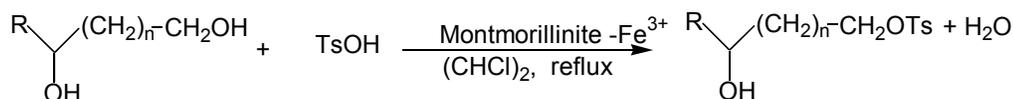


d) d'une façon analogue, les esters de tosyl ou de sulphonyl sont préparés avec de bons rendements, en chauffant à reflux, des alcools avec des acides sulfoniques en présence de  $\text{Fe}^{3+}$  - montmorillonite dans le solvant dichloro-éthylène.

Les diols peuvent être sélectivement mono tosylés.



(1.15)

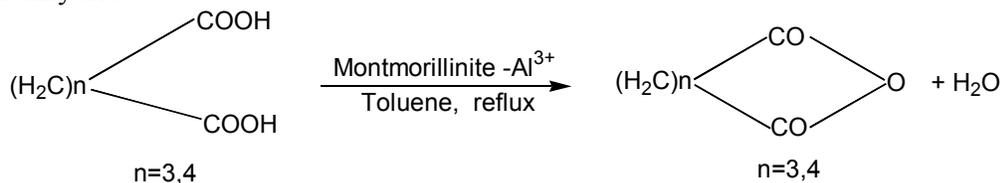


(1.16)

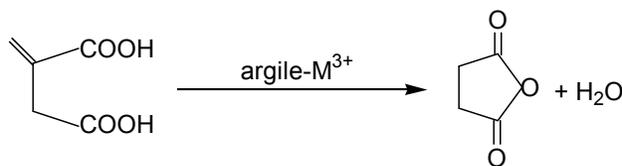
### 1.3.1.3. Formation d'anhydride

Une autre réaction facile de déshydratation, se produisant en présence d'argile acide, est la formation des anhydrides cycliques, à partir d'acides dicarboxyliques, de 5 et de 6-carbones.

Notez que la double liaison fragile dans l'acide itaconique n'a pas été isomérisée dans l'anhydride.



(1.17)

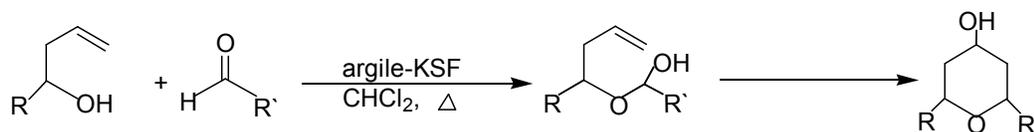


(1.18)

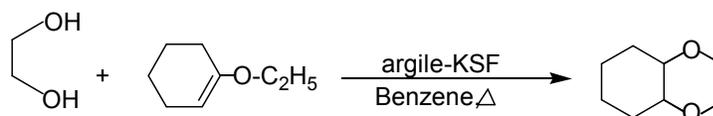
### 1.3.1.4. Réaction des alcools avec des cétones et des aldéhydes

L'addition d'alcools aux composés carbonyles, se produit facilement, en présence de montmorillonite. Les acétals ont été préparés en tirant profit de ce fait.

Récemment, on a observé que des alcools homos allyliques ajoutés aux aldéhydes, mènent aux intermédiaires d'hémi-acétal, qui subissent plus loin, une transformation intramoléculaire pour donner les produits de la cyclisation du type Prins



(1.19)



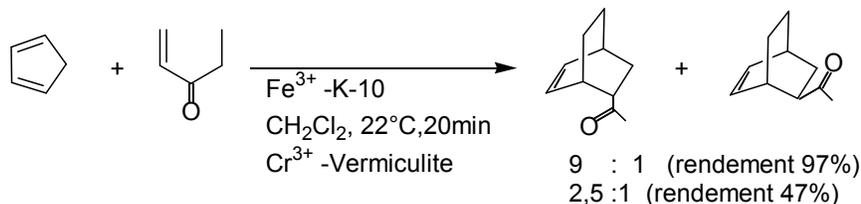
(1.20)

#### 1.3.1.5. Addition DIELS-ALDER

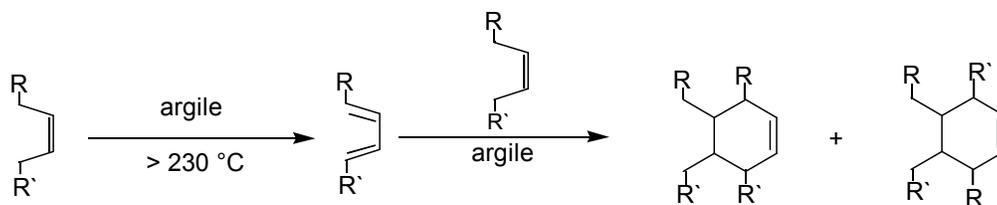
Bien que la réaction – DIELS-ALDER soit thermiquement permise, elle ne se produit pas spontanément avec tous les diènes et dienophiles. Cependant, les taux de réaction lente sont considérablement accélérés quand ils sont effectués en utilisant des catalyseurs d'argile, même dans des conditions très modérées.

Un important et utile résultat dans ces réactions est que le rapport d'endo/exo peut être manoeuvré en changeant les cations échangeables, parce que la géométrie d'état de transition est commandée par l'espacement de couche intercalaire. (Un espacement plus étroit favorise l'isomère d'exo, car il est plus compact que l'isomère d'endo).

Le caractère catalytique des argiles dans ces réactions est dû à leur acidité de LEWIS.



(1.21)



(1.22)

La première réaction de DIELS–ALDER effectuée sur une échelle industrielle était la dimérisation de l'acide oléique sur la montmorillonite, et est schématiquement présentée dans la deuxième équation ci-dessus. (Il est admis que seulement la première étape de la déshydrogénation est catalysée par l'argile, mais pas la partie concernant l'addition DIELS–ALDER).

#### 1.3.1.6. Réactions de réarrangement

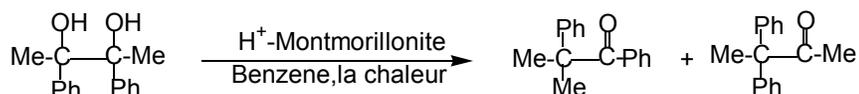
Un bon nombre de réactions de réarrangement/isomérisation a été effectué en utilisant des catalyseurs d'argile. Isomérisation *de n* – alcanes en alcanes à chaînes ramifiées par l'intermédiaire d'argile, est l'une des plus importantes techniques dans l'industrie pétrochimique.

Les argiles ayant l'acidité de BRONSTED ou l'acidité de LEWIS peuvent provoquer des réarrangement / isomérisation désirés, sous des conditions modérées.

#### a) Réaction de Pinacol-pinacolone

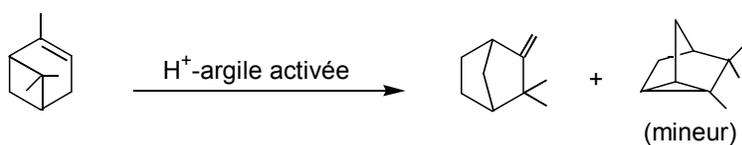
C'est une réaction simple du 1,2-glycol tertiaire catalysé par des acides, dans lesquels un groupe alkylique ou arylique émigre à une position adjacente.

La montmorillonite avec acidité de BRONSTED est bien adaptée à catalyser de telles réactions, et d'excellents résultats ont été obtenus.



(1.23)

b. Isomérisation de  $\alpha$ - pinène en camphène et le longifolène en l'isolongifolène ont été menées avec de bons rendements sur une montmorillonite traitée par acide.



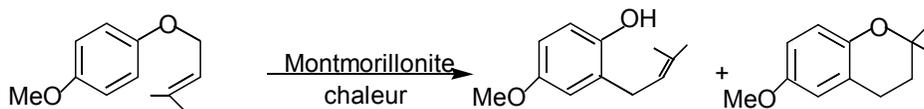
(1.24)



(1.25)

c) l'isomérisation des éthers aryles allyliques à haute température, en présence de la montmorillonite (acidité de BRONSTED), conduit à la migration du groupement allylique dans la position ortho- au groupement phénolique OH.

On obtient, à la fin, des dérivés du benzopyran par l'addition de  $H^+$  sur les doubles liaisons  $C=C$ .



(1.26)

# CHAPITRE 1.

## LES SUPPORTS CATALYTIQUES

### 1.1. La montmorillonite

#### 1.1.1. Description de la structure feuilletée de la montmorillonite

##### 1.1.1.1. Composition des feuillets

La montmorillonite est composée de particules d'un diamètre inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant dans l'espace, une structure de type "jeu de cartes" (Figure 1.1)

Les feuillets de la montmorillonite sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium)  $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$  emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (structure dite T.O.T. ou (2:1)). (Figure1.2).

L'épaisseur totale du feuillet, et de l'espace inter feuillet associé, est d'environ 14 Å. Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, et cette épaisseur est alors susceptible d'augmenter. Une représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite, est montrée sur la (Figure 1.3).

##### 1.1.1.2. La charge de surface

Les études électrocinétiques menées sur la montmorillonite indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celle-ci portant une charge négative à sa surface, neutralisée par des cations dits "Compensateurs". L'origine de cette charge de surface provient de substitutions iso-morphiques,, au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille, mais de charge inférieure [1].

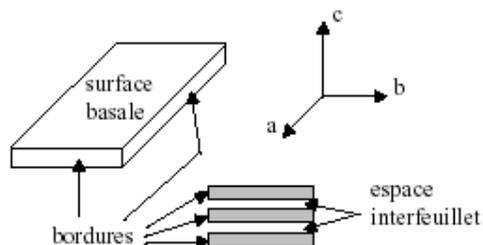


Figure 1.1 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

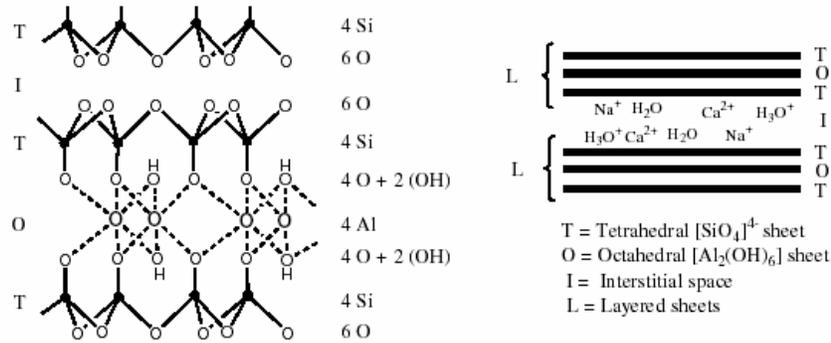


Figure 1.2 : structure de la montmorillonite

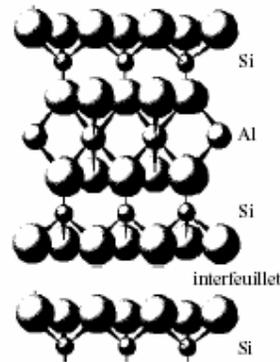


Figure 1.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite

D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface. Certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celles d'hydroxyles structuraux en surface

### 1.1.1.3. Compensation de la charge de surface

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, (sodium et calcium dans le cas des smectites). Ces contre ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations

peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné [2].

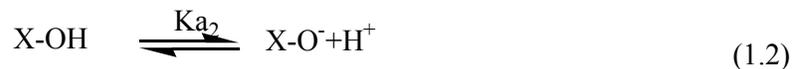
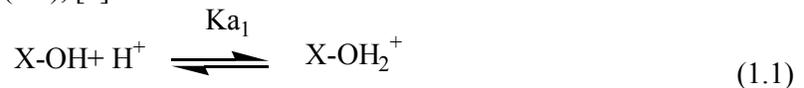
Dans le cas des montmorillonites, la littérature [2,3] rapporte des valeurs d'échange cationique comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile.

#### 1.1.1.4. Les réactions de surface

La capacité d'échange cationique des smectites résulte de deux grands types d'interaction des cations avec la surface. Le premier type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution. Le deuxième type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre ions sont notés cations compensateurs.

##### 1.1.1.4.1. Influence du pH

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins, selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH. Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées par les équations (1.1) et (1.2), [4] :



Où  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  sont les constantes respectives de ces équilibres, et X représente soit Al soit Si. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire. En fonction du pH, les bordures du minéral acquièrent donc une charge positive, nulle ou négative.

##### 1.1.1.4.2. Les cations compensateurs

Il existe un autre type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant également dans la capacité d'échange cationique, mais sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption, indépendante du pH, est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les espaces inters feuillets. La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions iso-morphiques, au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène, présent à la surface d'une smectite, est

appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium (Figure 1.4).

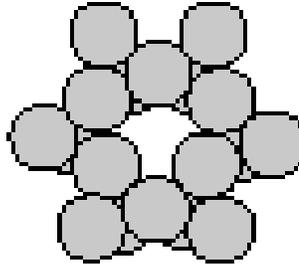


Figure 1.4 : Représentation schématique d'une cavité hexagonale sur une surface siloxane argileuse, d'après SPOSITO [1]. Les sphères représentent des atomes d'oxygène.

La réactivité des cavités hexagonales dépend de la nature de la distribution des charges dans la structure feuilletée de l'argile [1]. S'il n'y a pas de substitutions isomorphiques suffisamment proches, la cavité fonctionne comme un donneur d'électron très pauvre, où seules des molécules neutres et dipolaires, comme les molécules d'eau, peuvent se lier. Les complexes ainsi formés ne sont pas très stables, comme le montre l'inclusion aisément réversible d'une molécule d'eau ayant un de ses groupements hydroxyle dirigé à l'intérieur de la cavité, perpendiculairement à la surface siloxane. Si des substitutions suffisamment nombreuses de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions iso morphiques de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes, cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs, les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs, lorsque le milieu est suffisamment acide [4]. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

## 1.2. La montmorillonite pontée

### 1.2.1. Introduction

Les argiles pontées sont parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux, développés par la technologie moléculaire. La présence de cette nouvelle structure poreuse et l'incorporation de nouveaux emplacements actifs, présentent plusieurs applications possibles de ces matériaux. Le processus de pontage est récapitulé dans (figure1.5) et quelques paramètres de la structure de l'argile pontée sont indiqués dans (figure1.6).

La préparation des argiles pontées a été rapportée la première fois, il y a environ 20 ans. Les montmorillonites pontées avec des poly cations de l' $Al_{13}$  ont été rapportées la première fois par plusieurs auteurs en 1977 –1981 [5-10]. La préparation de ces solides peut être considérée comme conséquence logique de deux faits: en premier lieu, l'intercalation de grandes molécules organiques, dans l'espace intercalaire des couche des argiles, avait été rapportée longtemps plus tôt [11], et la chimie d'intercalation des argiles avait été largement étudiée [12]. En second lieu, l'existence, bien connue, d'espèce de polymère aluminium chargé positivement avait été précédemment rapportée dans la chimie de solution de cet élément

En fait, la structure du polycation d' $Al_{13}$  a été élucidée 20 ans avant [13].

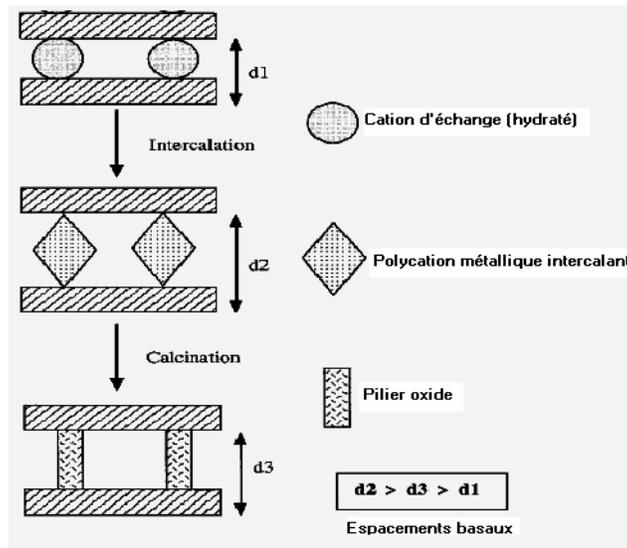


Figure 1.5 : Représentation du processus de pontage

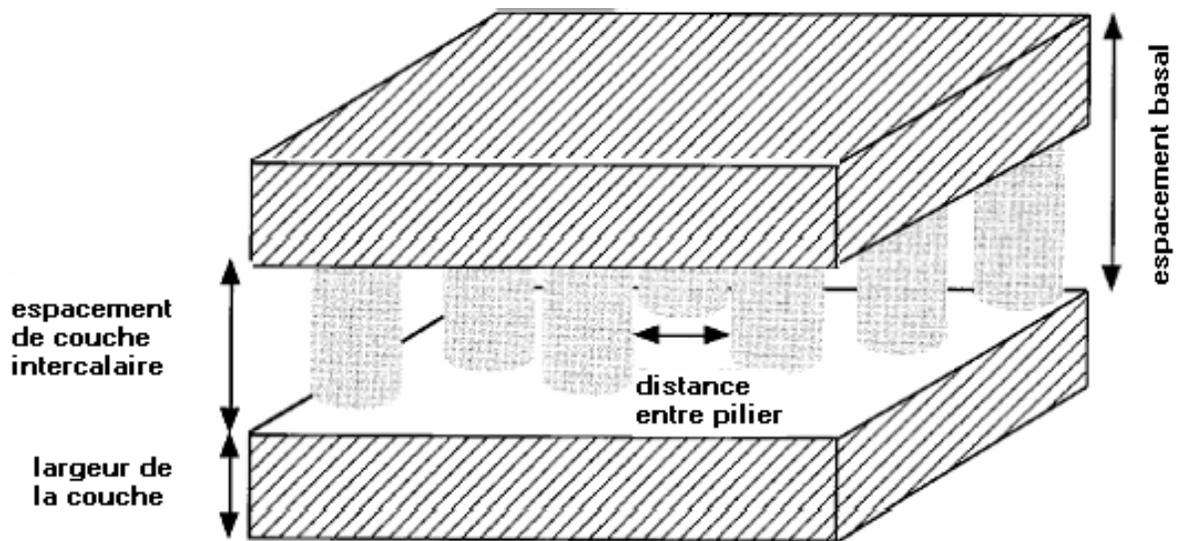


Figure 1.6 : La structure d'une argile pontée de couche intercalaire, avec la définition de quelques paramètres

L'intercalation des argiles pontées, avec des polyoxocations inorganiques, a montré une différence importante avec leurs contreparties organiques intercalées, à savoir leur comportement thermique. Bien que les composés organiques aient été facilement détruits sous chauffage, les nouveaux solides ont montré une stabilité thermique élevée. L'entretien de réseau poreux bien défini jusqu'aux températures relativement élevées, avec la présence des emplacements acides, a immédiatement suggéré des applications catalytiques potentielles exceptionnelles pour ces solides.

Au bout de plusieurs années, une grande quantité de travail a été effectuée dans ce domaine. Il y a déjà beaucoup d'articles synoptiques, rapportant de divers aspects de la préparation, de la caractérisation, ou des applications de ces solides [14 –24]. D'une façon générale, le procédé expérimental pour la synthèse d'une argile pontée, peut être décrit comme suit (voir la figure 1.7).

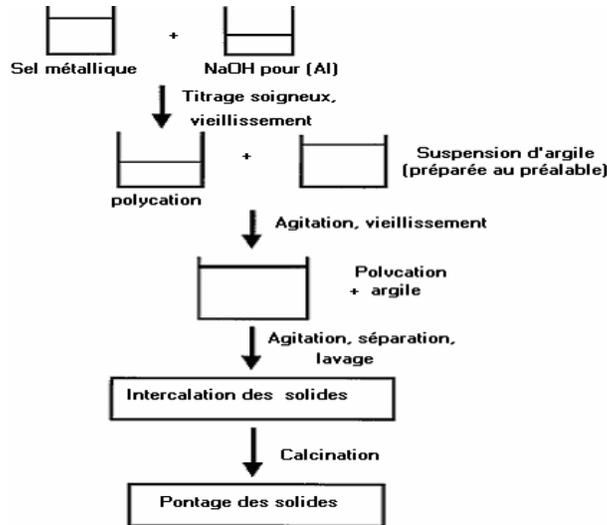


Figure 1.7 : La représentation schématique du procédé expérimental pour la synthèse des argiles intercalées et pontées

Une suspension contenant une argile pontée (montmorillonite, saponite, hectorite, etc...) est mélangée à une solution de polyoxocations. Cette solution avait été partiellement, hydrolysée, et vieillie, afin de polymériser un cation polyvalent. La réaction, entre le polycation et l'argile, comprenant la substitution des cations échangeables, dans l'espace de couche intercalaire de l'argile, par des polyoxocations inorganiques, est habituellement connue en tant que réaction ou intercalation cationique d'échange. Après la réaction, la suspension obtenue est séparée et lavée, isolant l'argile intercalée. Sa calcination à température élevée (400° C), stabilise le polymère cation, empêchant ainsi l'effondrement de l'espace de couche intercalaire et produisant une structure poreuse stable. Le polycation  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , habituellement noté comme  $Al_{13}$  est le plus employé.

Le pontage avec des poly cations formés sur l'hydrolyse du  $Zr^{4+}$  le  $Ti^{4+}$  le  $Cr^{3+}$  le  $Fe^{3+}$  ou le  $Ga^{3+}$  entre d'autres éléments, a été également rapporté [25 –35].

En plus de la nature métallique du cation, d'autres facteurs importants qui affectent les solutions intercalantes, devraient être pris en considération, comme les conditions de l'hydrolyse, de la concentration, du temps et des états du vieillissement.

Le procédé de mélanger, l'argile à la solution d'intercalation, affecte également le processus d'intercalation. Habituellement, l'argile est précédemment dispersée dans une

suspension, à laquelle une solution d'intercalation est ajoutée, ou vice versa (prenant en considération le pH de la solution d'intercalation). L'utilisation de l'argile sous forme de poudre, sans prétraitement, a été également rapportée [36-40]. L'effet du temps de réaction et d'autres conditions (la température, vitesse) ont été également étudiés par plusieurs auteurs [41-42].

Le lavage, le séchage, et les procédés de calcination ont une grande influence sur les propriétés des solides finis, particulièrement dans le développement de la porosité.

Le Séchage peut être effectué, à température ambiante ou dans un four de 40 –50 C°. Quelques auteurs ont précisé que les conditions du séchage ont une importance critique dans le développement de la porosité [43].

La calcination des solides, peut également être effectuée par différentes manières, pour mieux stabiliser les polycations métalliques. L'effet des différentes températures de calcination, a été également rapporté.

La croissance, et l'expansion rapide de ce domaine, sont évidentes dans la grande variété de nouvelles compositions de pilier, et dans les réactions, où les argiles pontées ont été appliquées avec succès, en tant que catalyseurs hétérogènes. Les propriétés catalytiques des solides résultants, sont également passées en revue, avec l'emphase dans l'utilisation des argiles pontées en tant que support catalytique.

### 1.2.2. Intercalation des argiles avec mélange de solutions contenant deux cations ou plus

L'intercalation des argiles, avec des solutions contenant deux cations, ou plus a été largement étudiée. Habituellement, le premier cation se polymérise facilement (Al est le plus étudié), Considérant que l'addition de petites fractions molaires d'un second cation, essaye d'améliorer les propriétés thermiques, d'adsorptions, et/ou catalytiques des solides finaux.

#### 1.2.2.1. Système d'aluminium et de lanthanide

Une des raisons principales de l'intercalation des argiles, avec des mélanges des cations est d'augmenter leur stabilité thermique. À cet égard, une des méthodes les plus largement répandues, a été d'enduire la Solutions pontante, avec des cations de lanthanide.

À notre connaissance, SHABTAI et al [44-46] étaient les premiers à préparer des solides pontés contenant la La ou le Ce et l'Al, en traitant précédemment par la  $La^{3+}$  ou  $Ce^{3+}$  avec le poly cations d' $Al_{13}$ . Jusqu'à 9,40 % en poids de La et 10,64 % en poids de Ce ont été fixés par les solides pontés .une argile intercalée non calcinée a donné des

espacements basaux de 17 –18 Å°, selon le vieillissement de la solution oligomère et du pH des suspensions d'argile. Les superficies spécifiques, qui étaient de 220 –280 m<sup>2</sup>/g, montrent une stabilité thermique élevée.

STERTE [47,48] a préparé La-Al-montmorillonite en utilisant un mélange de chlorure de lanthane et de chlorure d'aluminium. La solution d'intercalation été précédemment soumise au traitement hydro-thermique. Des espacements basaux, jusqu'à 26 Å°, ont été obtenus (rapport d'Al:La de 5: 1). Ces espacements basaux sont, à titre d'essai, associés à la formation de grands polymères d'Al et de La, sous traitement hydro-thermique des solutions.

Les superficies spécifiques ont pris des valeurs atteignant 493 m<sup>2</sup>/g, et le volume de pore était de 0,2 –0,3 cm<sup>3</sup>/g. Une contribution significative à la superficie des pores, plus petits que 9 Å°, a été trouvée.

Ces auteurs ont également disposé d'argiles pontées, contenant Al et La, Ce, Pr, ou Nd, ou le mélange des éléments de terre rare. Les résultats obtenus, pour les solides contenant le Ce, étaient semblables à ceux des solides contenant le La, tandis que l'utilisation du Nd ou du Pr n'a pas permis la formation de solides pontés à une stable porosité.

L'effet de la présence du La sur la stabilité thermique, du La-Al- montmorillonite a été étudiée par TRILLO et al [49-52]. L'espacement basale du solide ponté contenant le La était de 18,4 Å° à 300 °C et diminuant à 16,2 Å° après calcination à 500 °C. La superficie spécifique a diminué de 225 m<sup>2</sup>/g à 300 °C à 198 et 129 m<sup>2</sup>/g respectivement à 500°C et 700 °C.

En ce qui concerne des argiles pontées en Al, le lanthane semble exercer un léger effet positif sur la stabilité thermique de la montmorillonite pontée. Des auteurs ont proposé que la structure des La-Al- poly cations puisse être semblable à celle proposée par MCCAULEY [53] pour le cation Ce-Al-polymère, se composant de quatre unités Al<sub>13</sub> liées par une atome tétraédrique coordonné de cérium.

La synthèse de La-Ce-Al-montmorillonites a été rapportée par GONZALEZ et al [54-55]. Trois méthodes différentes de préparation ont été explorées:

- (1) intercaler préalablement la montmorillonite par le poly cation d' $Al_{13}$  avant de l'échanger par la terre rare,
- (2) addition des cations de terre rare à une solution d' $Al_{13}$ ,
- (3) cohydrolyser d' $Al_{13}$  et des cations de terre rare.

Des espacements basaux de  $17,7 \text{ \AA}$  et de superficie spécifique jusqu' à  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  ont été obtenus après calcination à  $500^\circ\text{C}$  en utilisant la deuxième méthode.

Les meilleurs résultats correspondent à l'échantillon préparé par la deuxième méthode. Cependant, les auteurs ont observé que la distribution des piliers, dans les solides obtenus par les méthodes 1 et 3, était hétérogène. L'activité catalytique était très différente pour les divers solides: Les échantillons préparés selon la troisième méthode étaient les plus en activité pour le craquage *de n* - heptane, tandis que ceux préparés par la deuxième méthode étaient plus proportionnés pour l'isomérisation de ce composé.

ZHAO et al [56] ont ponté la montmorillonite avec des solutions de La-Al avec un rapport de La/Al jusqu' à 1. La stabilité thermique des solides contenant le lanthane (les espacements basaux de  $17 - 18 \text{ \AA}$  jusqu' à  $500^\circ\text{C}$ ) était légèrement plus grande que celle des solides pontés en Al.

Ces auteurs ont postulé que les cations de  $La^{3+}$  sont incorporés aux emplacements octaédriques des oligomères d' $Al_{13}$ , ayant pour résultat des polycations de formule générale  $[Al (Al_{12-x}La_x) O_4 (OH)_{24}]^{7+}$  qui maintiennent la structure de KEGGIN. Les solides contenant du La étaient plus en activité que les argiles pontées en Al en craquage de cumène et du 1, 2,4 triméthylbenzène disproportionné.

Des solutions contenant les polyoxocations d'Al et les sels de  $La^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  ont été employées par BOOIJ et al [57-58] dans l'intercalation de différentes argiles (bentonite, saponite, et hectorite). Elles ont rapporté les grands espacements basaux ( $24,8 - 25,7 \text{ \AA}$ ) après la calcination à  $500^\circ\text{C}$ .

Les auteurs ont suggéré la formation de Ce/Al appuyée sur des polyoxocations d'Al, favorisée par les concentrations élevées en Al ( $\geq 3,7$  moles/l) et un rapport molaire d'OH/Al de 2,5. On a observé ces espacements basaux pour des solides avec une petite quantité de lanthanide, même avec des rapports de Ce/Al et de La/Al de 1/30. Des superficies spécifiques jusqu' à  $431 \text{ m}^2/\text{g}$  ont été réalisées.

PIRES et al [59] ont rapporté le pontage de trois montmorillonites naturelles d'origines diverse, avec des solutions de Ce-Al vieilles hydro-thermiquement (rapport d'Al/Ce  $\leq 5$ ). Les échantillons échangés ont été étudiés par la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), indiquant que le comportement thermique, de l'échantillon préparé par l'intermédiaire du reflux, était différent des autres échantillons, suggérant une forte interaction entre Ce –Al.

Les solides étaient stables quand ils sont calcinés à 700°C. Les conditions auxquelles on a un grand espacement basales (21,2 Å), et une superficie spécifique de (346 m<sup>2</sup>/g), et un volume poreux de (0,18 cm<sup>3</sup>/g) ont été obtenus. .

DOMYNGUEZ et al [60] ont également étudié l'hydrolyse des systèmes Al-La et Ce-Al récemment. Dans l'ancien cas, on n'a observé aucune évidence des interactions entre les deux espèces en solution. Les cations La<sup>+3</sup> ne sont pas incorporés dans Al<sub>13</sub> polycations, et ils ne se polymérisent pas.

Ces auteurs ont proposé que les propriétés des solides, contenant du La, puissent être dûes à une interaction forte dans le spinelle comme des structures. Concernant le système Ce –Al, les auteurs ont trouvé l'évidence d'une interaction forte pour Ce (III) et Ce (IV) avec Al (III).

Dans notre travail, nous avons comparé l'effet du support montmorillonite avec un support classique ; alumine gamma, dopée par Ce et La. Le support alumine gamma, a été étudié dans d'autres travaux [61-70].

### 1.3. Application dans le test catalytique

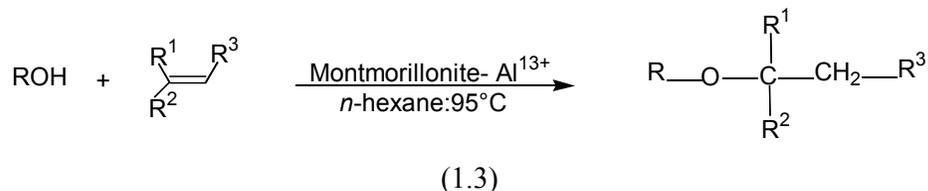
Différentes réactions organiques sont catalysées par des acides de BRONSTED et ou LEWIS. De ce fait, l'usage de la montmorillonite comme support catalytique, dans ce type de réaction, est devenu très efficace.

Nous citons quelques exemples de réactions, catalysées avec une grande efficacité par la montmorillonite [71] les réactions d'addition et d'élimination

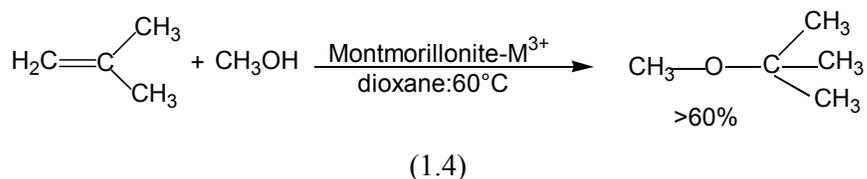
#### 1.3.1. Réactions catalysées par les acides de BRONSTED

### 1.3.1.1. Formation d'éther

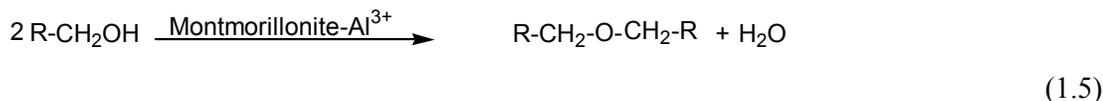
Des éthers mélangés ou asymétriques sont préparés par chauffage en reflux, d'une solution d'alcool et d'oléfine dans *n* - hexane et utilisant la montmorillonite échangée par  $Al^{3+}$ .



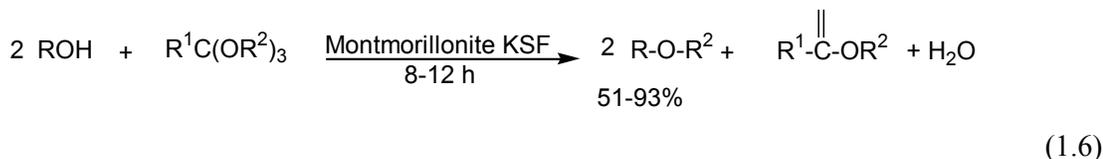
Le rendement est excellent avec des alcools primaires. Avec les alcools secondaires le rendement est modéré. Les alcools tertiaires ne donnent pas d'éthers, parce qu'ils se déshydratent plus facilement. L'oléfine, peut former un carbocation intermédiaire relativement stable, soit benzylique tertiaire, soit allylique tertiaire. Cette réaction de formation d'éther, est plus rentable que la synthèse conventionnelle, du type WILLIAMSON.



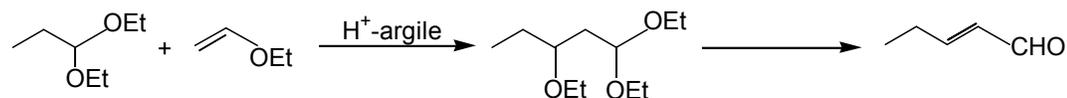
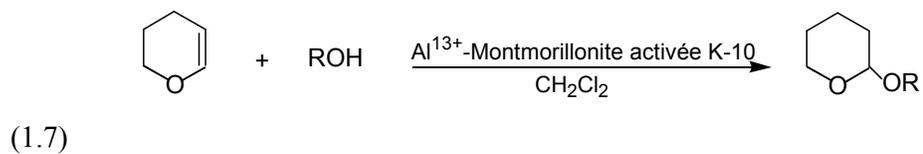
Par le même processus, les alcools primaires mènent à des éthers, symétriques.



Des éthers, ont également été préparés grâce la réaction des alcools primaires avec des ortho esters.

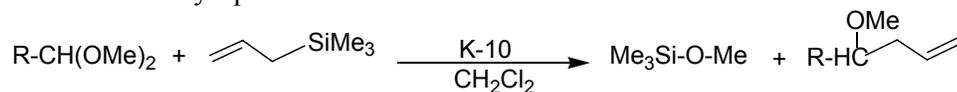


L'addition d'alcool aux éthers, a lieu facilement sous catalyseur d'argile.

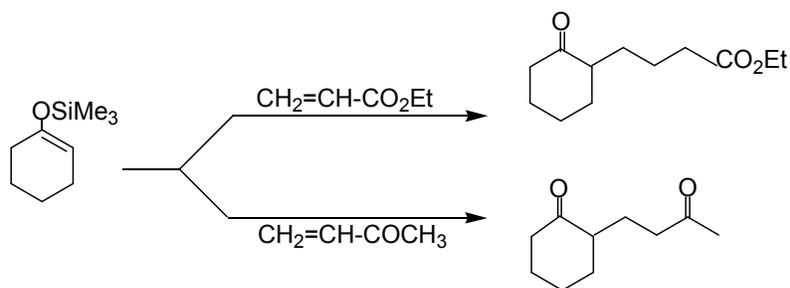


L'acétal dans l'équation ci-dessus, dans le traitement d'acide de sodium formique, donne l'aldéhyde  $\alpha$   $\beta$ -insaturé, 2-pentenal.

La réaction des acétals avec l'allyle triméthyl silane, en présence de montmorillonite K-10, donne des éthers allyliques.



l'Addition de Michael, des éthers de silylenol, aux cétones et aux esters  $\alpha$   $\beta$ - insaturés, qui se produit sous catalyseurs d'argile, donne de bons rendements.



### 1.3.1.2. Estérification

Les méthodes conventionnelles d'estérification impliquent habituellement l'ordre suivant dans la réaction :

- (1) la conversion d'un acide carboxylique en chlorure acide, suivi par un traitement, avec l'alcool, en présence d'une base, ou
- (2) en chauffant un mélange d'acide carboxylique et d'alcool en présence d'un déshydratant, tel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, gel de silice, etc.

Dans la plupart de ces réactions, les sous-produits et les réactifs, tels SOCl<sub>2</sub> ou PCl<sub>5</sub>, utilisés dans la première méthode pour la préparation de chlorures acides, ou les acides concentrés utilisés dans la seconde méthode, sont fortement corrosifs et extrêmement polluants. Interdire totalement ces produits chimiques dans la synthèse est, non seulement salubre à l'environnement, mais également, réduit considérablement le coût de production

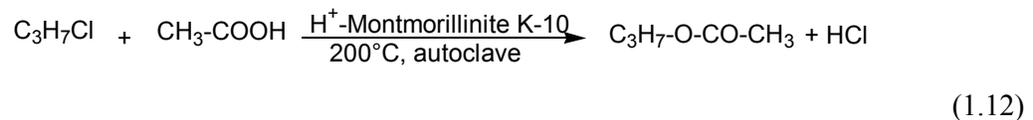
Trois méthodes de réactions pour la formation d'ester en présence d'un catalyseur à base d'argile sont connues.

- a) addition d'un acide carboxylique et d'une oléfine en présence de la montmorillonite K-10, conduit à la formation d'un ester, comme c'est indiqué ci-dessous.

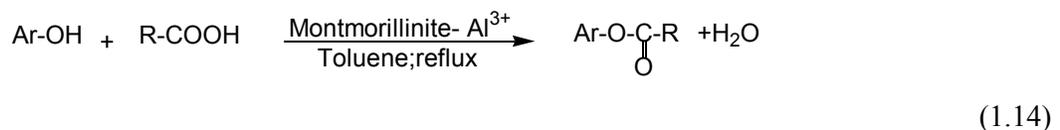
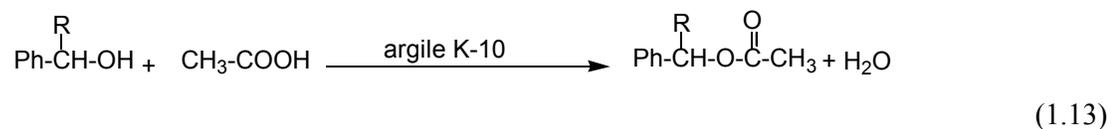


(1.11)

- b) la substitution de l'halogénure d'alkyle par l'acide carboxylique a été réalisée, en chauffant les réactifs en présence d'argile acide dans l'autoclave.

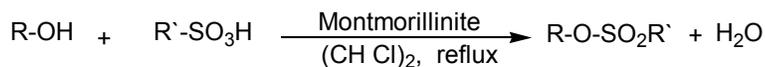


- c) le mélange en reflux, d'alcool ou de phénol avec l'acide carboxylique, en présence des catalyseurs d'argile, dans des solvants mène aux esters.

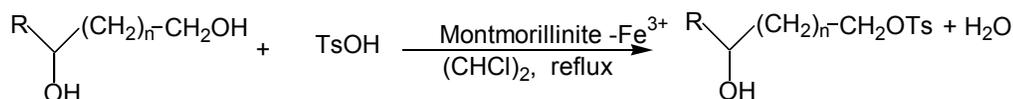


d) d'une façon analogue, les esters de tosyl ou de sulphonyl sont préparés avec de bons rendements, en chauffant à reflux, des alcools avec des acides sulfoniques en présence de  $\text{Fe}^{3+}$  - montmorillonite dans le solvant dichloro-éthylène.

Les diols peuvent être sélectivement mono tosylés.



(1.15)

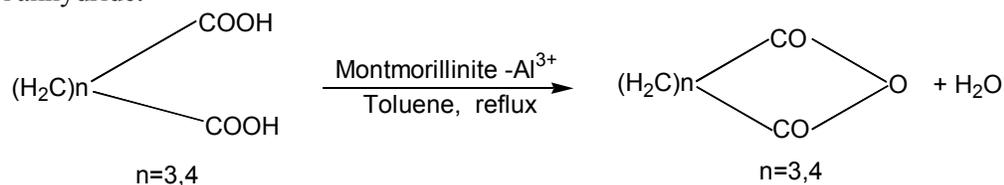


(1.16)

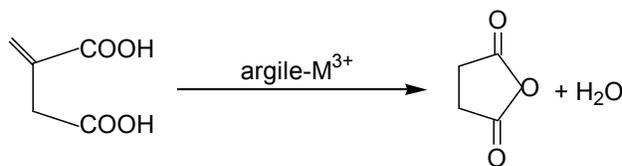
### 1.3.1.3. Formation d'anhydride

Une autre réaction facile de déshydratation, se produisant en présence d'argile acide, est la formation des anhydrides cycliques, à partir d'acides dicarboxyliques, de 5 et de 6-carbones.

Notez que la double liaison fragile dans l'acide itaconique n'a pas été isomérisée dans l'anhydride.



(1.17)

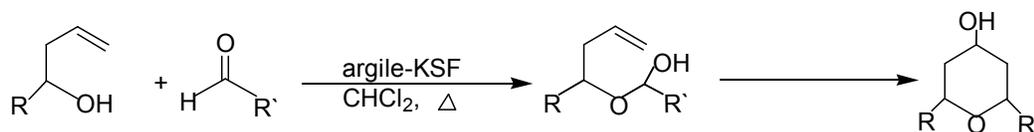


(1.18)

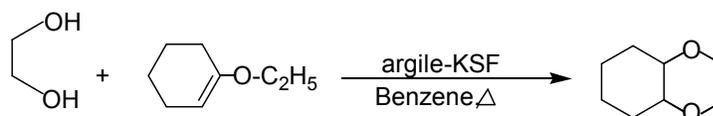
### 1.3.1.4. Réaction des alcools avec des cétones et des aldéhydes

L'addition d'alcools aux composés carbonyles, se produit facilement, en présence de montmorillonite. Les acétals ont été préparés en tirant profit de ce fait.

Récemment, on a observé que des alcools homos allyliques ajoutés aux aldéhydes, mènent aux intermédiaires d'hémi-acétal, qui subissent plus loin, une transformation intramoléculaire pour donner les produits de la cyclisation du type Prins



(1.19)



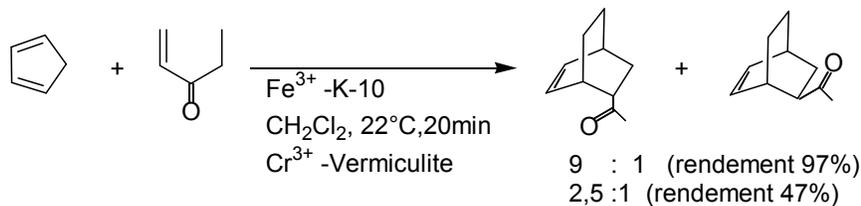
(1.20)

#### 1.3.1.5. Addition DIELS-ALDER

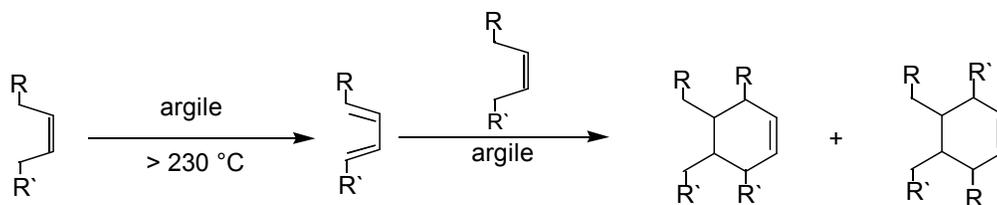
Bien que la réaction – DIELS-ALDER soit thermiquement permise, elle ne se produit pas spontanément avec tous les diènes et dienophiles. Cependant, les taux de réaction lente sont considérablement accélérés quand ils sont effectués en utilisant des catalyseurs d'argile, même dans des conditions très modérées.

Un important et utile résultat dans ces réactions est que le rapport d'endo/exo peut être manoeuvré en changeant les cations échangeables, parce que la géométrie d'état de transition est commandée par l'espacement de couche intercalaire. (Un espacement plus étroit favorise l'isomère d'exo, car il est plus compact que l'isomère d'endo).

Le caractère catalytique des argiles dans ces réactions est dû à leur acidité de LEWIS.



(1.21)



(1.22)

La première réaction de DIELS–ALDER effectuée sur une échelle industrielle était la dimérisation de l'acide oléique sur la montmorillonite, et est schématiquement présentée dans la deuxième équation ci-dessus. (Il est admis que seulement la première étape de la déshydrogénation est catalysée par l'argile, mais pas la partie concernant l'addition DIELS–ALDER).

#### 1.3.1.6. Réactions de réarrangement

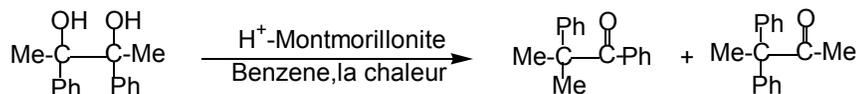
Un bon nombre de réactions de réarrangement/isomérisation a été effectué en utilisant des catalyseurs d'argile. Isomérisation *de n* – alcanes en alcanes à chaînes ramifiées par l'intermédiaire d'argile, est l'une des plus importantes techniques dans l'industrie pétrochimique.

Les argiles ayant l'acidité de BRONSTED ou l'acidité de LEWIS peuvent provoquer des réarrangement / isomérisation désirés, sous des conditions modérées.

#### a) Réaction de Pinacol-pinacolone

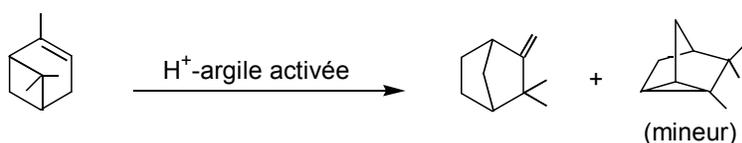
C'est une réaction simple du 1,2-glycol tertiaire catalysé par des acides, dans lesquels un groupe alkylique ou arylique émigre à une position adjacente.

La montmorillonite avec acidité de BRONSTED est bien adaptée à catalyser de telles réactions, et d'excellents résultats ont été obtenus.



(1.23)

b. Isomérisation de  $\alpha$ - pinène en camphène et le longifolène en l'isolongifolène ont été menées avec de bons rendements sur une montmorillonite traitée par acide.



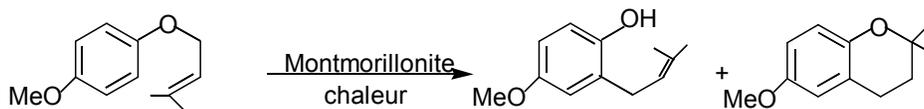
(1.24)



(1.25)

c) l'isomérisation des éthers aryles allyliques à haute température, en présence de la montmorillonite (acidité de BRONSTED), conduit à la migration du groupement allylique dans la position ortho- au groupement phénolique OH.

On obtient, à la fin, des dérivés du benzopyran par l'addition de  $H^+$  sur les doubles liaisons  $C=C$ .



(1.26)

## **CHAPITRE 4**

### **TESTS CATALYTIQUES**

#### 4.1. Appareillage pour l'oxydation catalytique

La réaction d'oxydation des oléfines est conduite dans un tube de SCHLENCK de faible volume (40 cm<sup>3</sup>), fermé par un bouchon du type septum et relié à deux burettes à gaz (de 100 cm<sup>3</sup> chacune) qui permettent de suivre le degré d'avancement de la réaction par variation du volume à pression constante d'un atmosphère. Le montage est complété par une rampe à vide, un manomètre et un robinet d'introduction de l'oxygène. La figure 4.1 présente le schéma du montage. L'agitation du milieu est réalisée à l'aide d'un barreau magnétique. Un bain thermorégulé permet de maintenir la température de la réaction constante (60°C).

#### 4.2. Conduite d'une expérience

Le précurseur à base de palladium est introduit dans le tube de SCHLENCK à la concentration désiré (Pd<sup>II</sup> : 0,02 M) et avec les cocatalyseurs choisis (LiCl : 0,04 M ; CuCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O : 0,2 M) ; à l'ensemble sont ajoutés 2,5 ml d'éthanol (le solvant) et 1,5 ml d'oléfine. Après dégazage à froid, l'oxygène est introduit à la pression atmosphérique et le tube réactionnel est plongé dans le bain thermorégulé. L'absorption de l'oxygène est mesurée durant les temps de réaction (de 1 à 24 h)( figures 4.1 ).Les systèmes sont analysés par chromatographie en phase gazeuse [88]

#### 4.3. Analyse des produits de la réaction d'oxydation des oléfines

Pour la séparation de composés très semblables comme les oléfines isomères (isomérisation de position, stéréo-isomérisation), on fait appel à la chromatographie capillaire. L'appareil utilisé pour l'identification de nos produits est un chromatographe SCHIMADZU type GC-17A, avec une colonne capillaire O.V.1701 de 25m de longueur et de 0,2 mm de diamètre interne

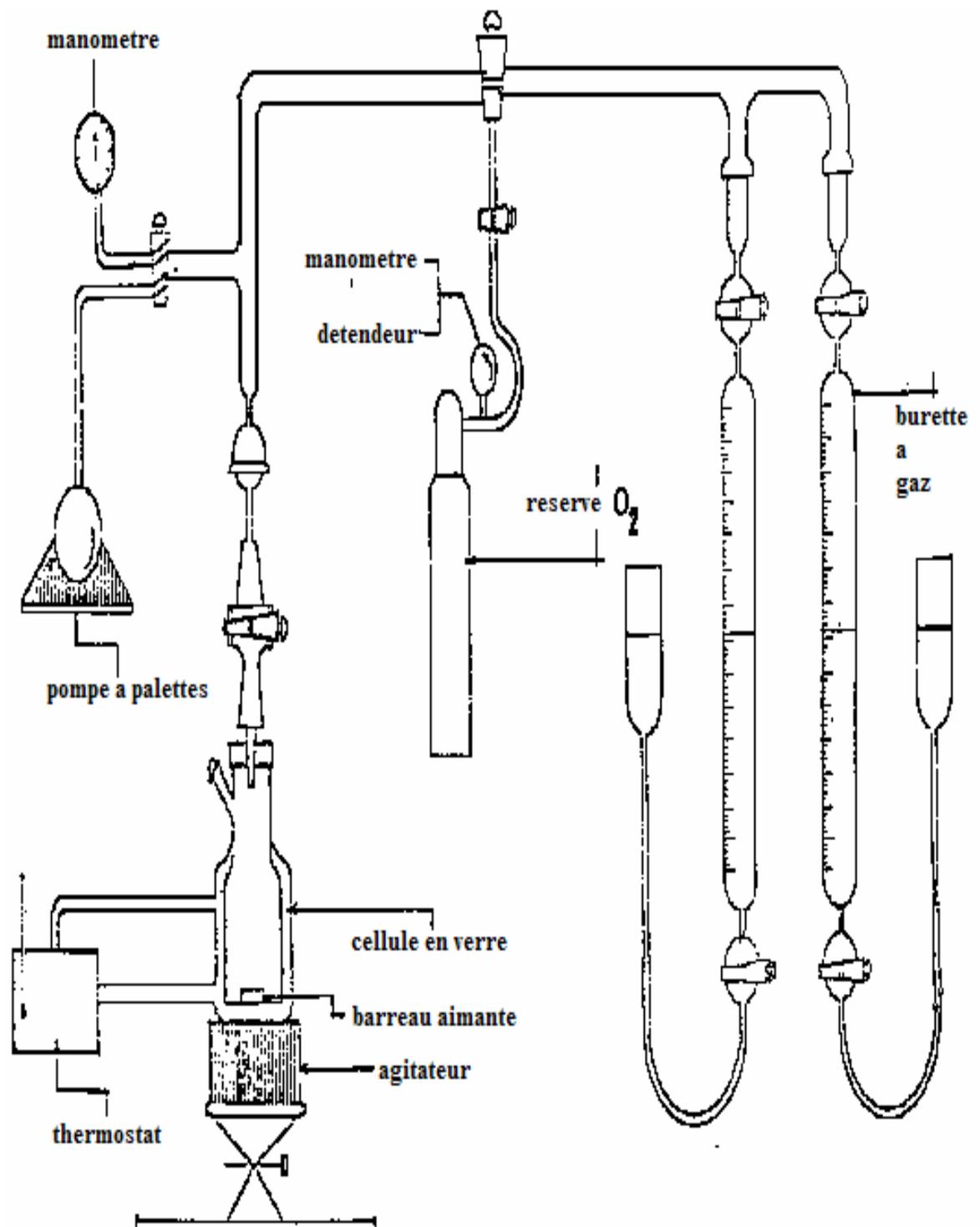


Figure 4.1 : Appareillage pour l'oxydation catalytique

avec les conditions opératoires suivantes : gaz vecteur hélium :  $40 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$  ;  
hydrogène :  
 $20 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$  ; air :  $300 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$  ; température.

La température initiale de la colonne :  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  suivit d'une programmation de température linière  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$  jusqu'à une valeur finale de  $150^\circ\text{C}$  ; injecteur :  $140^\circ\text{C}$  ; détecteur :  $200^\circ\text{C}$ . L'étalon interne utilisé est le chlorobenzène.

#### 4. 4. Résultats et discussions des testes catalytiques.

Ces dernières années, les données de la bibliographie font ressortir un intérêt grandissant pour une nouvelle voie catalytique : la catalyse par complexes supportés .la fixation du catalyseur sur un support permet, de résoudre en partie les problèmes de la récupération. Un autre aspect, récemment développe, est l'introduction de solides minéraux naturels pour modifier les vitesses et les sélectivités des réactions classiques de la chimie organique. Dans ce concept nous examinons de nouveaux systèmes dans des tests catalytiques visant à produire la cétonisation des oléfines terminales.

Dans ce travail nous avons utilisé une montmorillonite pontée et modifie au cérium et/ou au lanthane, et une alumine  $\gamma$  imprégnée au  $\text{CeO}_2$  et au  $\text{La}_2\text{O}_3$ , en vue d'étudier l'effet du support sur l'activité catalytique, au deux supports nous avons introduit du Pd (II).

Les systèmes catalytiques mis en œuvre au laboratoire ont été testés dans la réaction de cétonisation des oléfines terminales (l'octène-1).trois paramètres seront considérés pour le processus examiné à savoir rendement sélectivité et le pourcentage du 1-octène non isomérisé.

-Le rendement est défini comme le pourcentage de produit formé par rapport à la matière première :

$$\text{Rendement en cétone} = \frac{\sum \text{cétones formées}}{1 - \text{octène int roduit}} \times 100$$

-La sélectivité est le pourcentage de produit formé par rapport à la matière première transformée :

$$\text{Sélectivité en cétone-2} = \frac{\text{oc tan one} - 2 \text{ formée}}{1 - \text{octène transformée}} \times 100$$

- 1-octène non isomérisé est le pourcentage de 1-octène non transformé par rapport

à la somme des octènes :

$$\text{Octène-1 non isomérisé} = \frac{1 - \text{octène non transformé}}{\sum \text{octènes}} \times 100$$

#### 4.4.1. Oxydation de l'octène-1

##### **4.4.1.1. OXYDATION EN PRESENCE DES PRECURSEURS Pd<sup>II</sup>/Cu<sup>II</sup>/Li<sup>I</sup>/EtOH:**

La réaction d'oxydation de l'octène-1, conduite dans l'éthanol à 60 °C, sous une pression d'oxygène de une atmosphère, en présence du système "PdCl<sub>2</sub>/CuII/Li Cl" (exp1 tableau 4.1) aboutit à la formation de cétones isomères avec un rendement de 70% (sélectivité de 60% en faveur de la méthyle-cétone).

L'introduction de ligand NH<sub>3</sub> dans la sphère de coordination du complexe de palladium utilisé comme précurseur a permis d'améliorer sans conteste, la sélectivité en méthyle-cétone (99%) toutes conditions égales par ailleurs (exp 2 du tableau 4.1). Toutefois les rendements en méthyle-cétone, déterminés par analyse chromatographique en phase gazeuse sont voisins de 50%. On constate bien que l'introduction de ligands NH<sub>3</sub> dans la sphère de coordination se solde par un gain de sélectivité en faveur de la méthyle-cétone. Cependant le taux de transformation reste légèrement inférieur à celui obtenu avec un précurseur classique tel que le PdCl<sub>2</sub>.

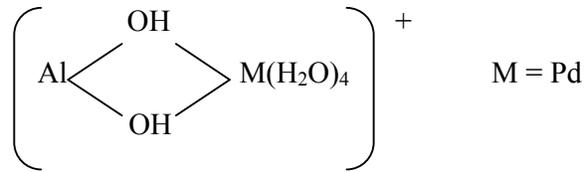
##### 4.4.1.2. Oxydation en présence du système PdII-MMT- Al<sub>13</sub> /CuII/LiI :

###### 4.4.1.2.1. Oxydation de l'octène-1 en présence de la MMT- Al<sub>13</sub> -Pd:

Un rendement en cétones de 88% avec une sélectivité de 78% en faveur du méthyle cétone, ont été obtenus en présence de la MMT pontée à Al<sub>13</sub> et échangée au palladium (exp3 tableau 4.1).

L'examen des résultats de la diffraction des rayons X montre une assez grande distance basale pour la MMT pontée à l'Al<sub>13</sub> ( $d_{001} \approx 17,5 \text{ \AA}$ ).

Il est probable que la porosité de la MMT et la distribution du Pd (II) sur la charpente solide contribuent à l'activité du système catalytique. L'analyse par XPS et RPE [101] ont montré que les cations Pd<sup>2+</sup> sont chimisorbés sur les sites Al-OH des piliers. Le mécanisme d'adsorption est favorisé par ce métal et donc formation d'un complexe de sphère interne avec les ligands de surface fournis par les piliers aluminiques :



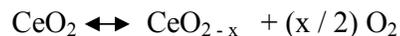
Ce mécanisme rapproche l'adsorption sur une argile pontée de l'adsorption sur une surface oxyde amphotère (tel que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) plutôt que dans une argile non pontée, matrice où les échanges cationique prédominent. En d'autres termes, les matériaux composites que sont les argiles à piliers gagneraient à être considérées «sous l'angle du pilier» plutôt qu'uniquement sous l'angle des feuilletts argileux, comme c'est généralement le cas. Ce qui a amené à utiliser ces matériaux comme supports de catalyseurs métalliques.

#### 4.4.1.2.2. Oxydation de l'octène-1 en présence de la MMT- $\text{Al}_{13}$ - Ce - Pd

L'introduction mixte de Al et Ce dans la MMT conduit à un gain en rendement  $\approx 90\%$  (exp 4 ,tableau 4.1) avec une sélectivité en méthyle cétone comparable à celle obtenu en présence de la MMT  $-\text{Al}_{13}$ .

Ce résultat est probablement lié à l'augmentation des volumes poreux. En effet, l'examen des dimensions de ces derniers montre que le volume poreux total VT pour la MMT  $-\text{Al}_{13}$  de  $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$  passe à  $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour la MMT-  $\text{Al}_{13}$  - Ce et son volume mésoporeux  $V_{\text{meso}}$  de  $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$  passe à  $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$  (tableau 3.6). Ce qui montre que le cérium a permis un autre réarrangement des piliers.

De plus, 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.

#### 4.4.1.2.3. Oxydation de l'octène-1 en présence de la MMT- $\text{Al}_{13}$ - La - Pd:

La modification de la MMT par l'introduction mixte de  $Al_{13}$  et d'une autre terre rare le lanthane mène à une très bonne sélectivité en one-2  $\approx 99\%$  (exp 5 tableau 4.1), mais le taux de conversion diminue  $\approx 65\%$  en cétone. Nous pensons que cette diminution en rendement peut-être attribuée à l'inaccessibilité du milieu réactionnel aux sites actifs, vraisemblablement localisés préférentiellement dans la structure argileuse.

L'examen des volumes poreux montre que la MMT-  $Al_{13}$  – La perd en volume poreux

total VT qui est seulement de  $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Nous remarquons aussi que le volume mésoporeux chute à  $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$  (tableau 3.6).

Le gain en sélectivité est probablement lié à l'augmentation de la basicité du support solide induite par la présence du lanthane [102].

#### 4.4.1.2.4. Oxydation de l'octène-1 en présence de la MMT- $Al_{13}$ – Ce -La - Pd:

Abordons maintenant l'oxydation de l'octène-1 en présence de MMT modifiée par l'alumine et les deux terre rare à la fois Ce et La. Les résultats montrent une diminution du rendement en cétone d'environ  $39\%$  (exp 6 tableau 4.1) avec une sélectivité comparable à celle obtenu avec la MMT- $Al_{13}$ . Le La ne semble pas jouer le rôle escompté.

L'assemblage mixte du La-Ce conduit vraisemblablement à un autre réarrangement aboutissant au blocage des sites actifs. En effet, le volume poreux total a diminué de  $53\%$  par rapport au VT de la MMT- $Al_{13}$ . De plus, l'étude par XPS [103] a permis de mettre en évidence la distribution des ions palladium sur le support montmorillonite.

Dans l'échantillon MMT- $Al_{13}$ -Pd, les ions  $Pd^{2+}$  sont localisés dans l'espace interfoliaire de l'argile, tandis que les ions  $Pd^{3+}$  migrent probablement dans les feuillets de la matrice montmorillonite et sont fortement liés aux réseaux de l'argile, ils n'occupent pas de sites échangeables. Probablement, en présence du support MMT- $Al_{13}$ -Ce-La, le palladium se trouve, surtout, localisé dans la structure du solide sous forme de  $Pd^3$  et par conséquent inaccessible au réactif.

Tableau 4.1 : Oxydation de l'octène -1 dans l'éthanol par le système PdII-MMT-Al /CuII/LiI

Exp	Précurseurs	Rendement en cétone (%Chr)	Sélectivité One-2 %	Octène-1 non Isomérisé %
1	PdCl <sub>2</sub>	70	60	18
2	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	50	99	84
3	PdII/mmt-Al	88	78	94
4	PdII/mmt-AlCe	90	77	99
5	PdII/mmt-AlLa	65	99	99
6	PdII/mmt-AlCeLa	39	79	96

Conditions opératoires : température : 60°C ; temps de réaction : 24heures ; [Pd II] = 0,02 mol . l<sup>-1</sup> ; CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O = 0,2 mol . l<sup>-1</sup> ; LiCl = 0,04 mol . l<sup>-1</sup> ; octène-1 : 9,4 mmol (1,5cm<sup>3</sup>) ; solvant : éthanol (2,5cm<sup>3</sup>).

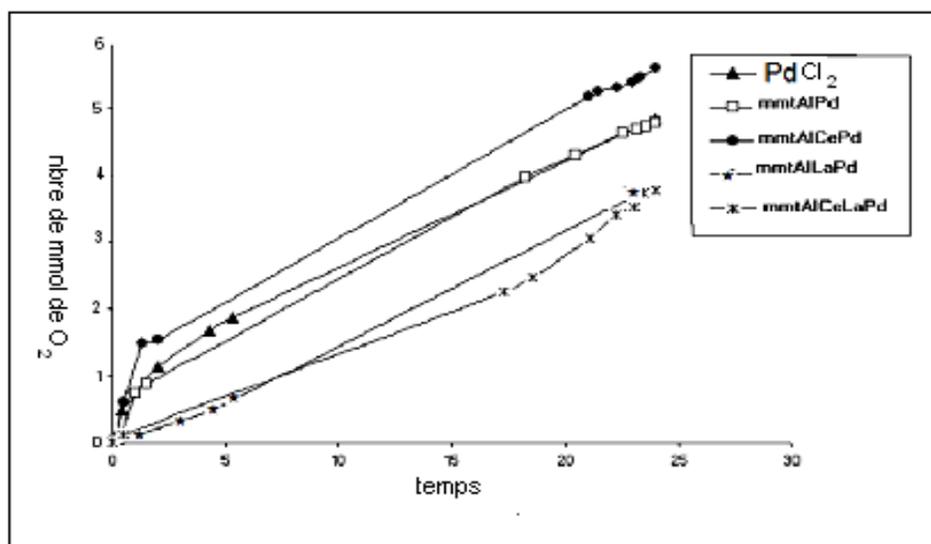


Figure 4.2 : Comparaison des différents catalyseurs à base de MMT-Al dans l'oxydation de l'octène-1. (Courbes d'absorption de O<sub>2</sub> en fonction du temps)

4.4.1.3. Oxydation en présence du système PdII/Alumine  $\gamma$ -/CuII/LiI modifié avec du cérium et /ou du lanthane.

L'alumine  $\gamma$  modifié avec du cérium et imprégnée par du palladium, a été soumise au même test catalytique, dans la réaction d'oxydation de l'octène-1. Avec ce système catalytique le taux de conversion s'avère très important, il est de l'ordre de 97 % avec une sélectivité de 73% (exp1 du tableau 4.2). L'ajout du cérium a stabilisé la dispersion du palladium et a favorisé son activité catalytique absolument importante. Ce système catalytique a été modifié par la suite en ajoutant du lanthane à des pourcentages allant de 5% à 20% en poids.

Avec des systèmes catalytiques Pd<sup>II</sup>/Alumine $\gamma$ -Ce-La<sub>5%</sub>/Cu<sup>II</sup>/Li<sup>I</sup> et Pd<sup>II</sup>/Alumine $\gamma$ -Ce-La<sub>10%</sub>/Cu<sup>II</sup>/Li<sup>I</sup> le rendement a diminué, il est respectivement de 87% et 74%, même la sélectivité est moins bonne 62% et 57% (exp. 2 et 3 tableau 4.2).

Par contre à 15% de lanthane une faible conversion a été obtenue (environ 53%) mais avec une très bonne sélectivité 99% en méthyle-cétone (exp. 4 du tableau 4.2) qui est directement en relation avec la quantité croissante du lanthane dont le rôle est d'augmenter la basicité du support, joue également un rôle positif concernant la sélectivité en méthyle-cétone.

L'augmentation de la quantité du lanthane à (20% en poids) améliore le rendement en cétone, cependant la sélectivité diminue jusqu'à 67% (exp 5 du tableau 4.2).

Les résultats du test catalytique en présence du support Alumine  $\gamma$  sont comparables à ceux obtenus avec le support bentonite. Cependant, en fin de réaction une grande quantité de palladium déposé sur l'alumine  $\gamma$  se trouve en solution, ce qui n'a pas été observée en présence de bentonite.

#### 4.4.1.4. L'étude de l'isomérisation de l'octène-1 non transformée

L'analyse par chromatographie sur colonne capillaire des produits finaux montre qu'avec les deux systèmes Pd<sup>II</sup>-MMT-Al-La/Cu<sup>II</sup>/Li<sup>I</sup> et Pd<sup>II</sup>/Alumine $\gamma$ -Ce-La<sub>15%</sub>/Cu<sup>II</sup>/Li<sup>I</sup> l'oléfine qui n'a pas réagi n'est pas isomérisée.

Tableau 4.2 : Oxydation de l'octène -1 dans l'éthanol par le système PdII- Alumine $\gamma$  /CuII/LiI

Exp	Précurseurs	Rendement en cétone (%Chr)	Sélectivité One-2	Octène-1 non isomérisé
1	PdII/Alumineγ/Ce (22%) La (0%)	97	73	99
2	PdII/Alumineγ/Ce (22%) La (5%)	87	62	97
3	PdII/Alumineγ/Ce (22%) La (10%)	74	57	99
4	PdII/Alumineγ/Ce (22%) La (15%)	53	99	98
5	PdII/Alumineγ/Ce (22%) La (20%)	63	67	99

Conditions opératoires : température : 60°C ; temps de réaction : 24heures ;  
 $[Pd^{II}] = 0,02 \text{ mol. l}^{-1}$  ;  $CuCl_2 \cdot 2H_2O = 0,2 \text{ mol. l}^{-1}$  ;  $LiCl = 0,04 \text{ mol. l}^{-1}$  ; octène-1 : 9,4 mmol  
(1,5cm<sup>3</sup>) ; solvant : éthanol (2,5cm<sup>3</sup>) .

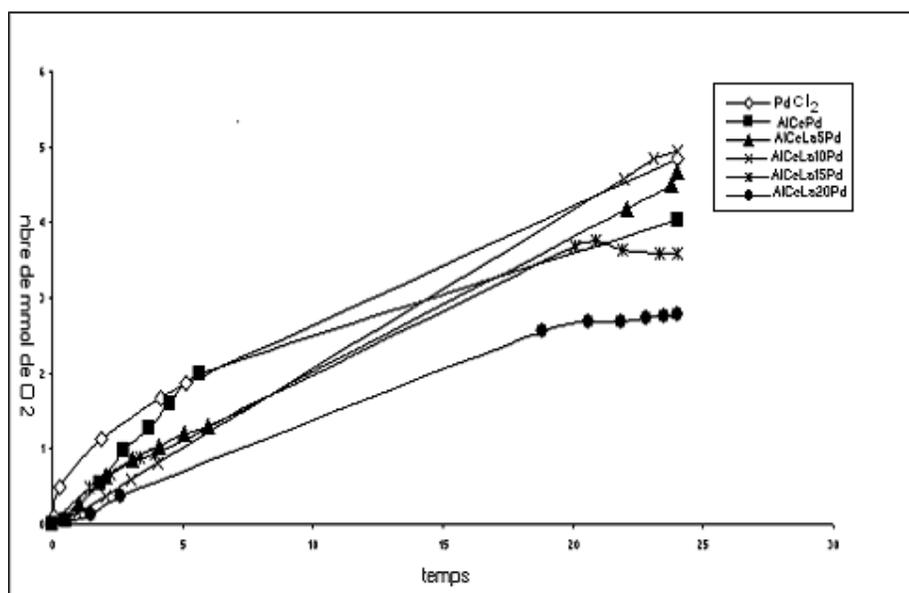


Figure 4.3 : Comparaison des différents catalyseurs à base d'alumine dans l'oxydation de l'octène-1. (Courbes d'absorption de O<sub>2</sub> en fonction du temps)

## CONCLUSION

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

Dans un premier temps, le travail concerne la préparation et la caractérisation des argiles pontées, leurs modifications avec du cérium, lanthane et un mélange de cérium lanthane.

Ensuite, l'étude est centrée sur l'oxydation sélective du 1-octène en présence de palladium supporté par la montmorillonite pontée par  $Al_{13}$  modifiée et non modifiée.

Pour caractériser les précurseurs solides, on a utilisé l'analyse des échantillons par diffraction des rayons X, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et la mesure de la texture. Pour l'identification des produits de la réaction d'oxydation, on a utilisé l'analyse chromatographique sur colonne capillaire.

L'analyse par DRX de la MMT-Na pontée avec  $Al_{13}$  est mise en évidence par l'augmentation de la distance basale à  $17,85 \text{ \AA}$ , les cations initiaux ( $Na^+$ ) ont été échangés par les espèces d'aluminium. Après un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$ , l'espace interfoliaire passe à  $17,52 \text{ \AA}$ , les oligomères d'aluminium sont convertis en piliers d'oxyde posés entre les feuillets d'argile, ainsi le réseau bidimensionnel de microporeux est formé, l'introduction du cérium, lanthane et le mélange du cérium -lanthane mène respectivement aux espacements basaux de :  $17,72$  ;  $17,34$  et  $17,28 \text{ \AA}$ .

Ces résultats montrent la stabilité thermique des échantillons à  $500^\circ\text{C}$ . Les argiles modifiées par les terres rares (Ce et La) n'ont montré aucun changement structural apparent par rapport aux argiles pontées par  $Al_{13}$ .

Cependant, l'argile pontée et modifiée avec du cérium, semble être la plus efficace quand à la stabilité thermique. Cela est dû au fait que le cérium a une tendance à se polymériser avec le polycation  $Al_{13}$ .

Le lanthane exerce un léger effet positif sur la stabilité thermique de l'argile pontée, des études effectuées récemment, montrent que les cations  $La^{+3}$  ne sont pas incorporés dans le polycation  $Al_{13}$ , et ne se polymérisent pas. Les propriétés, des solides contenant du lanthane, peuvent être dues à une forte interaction en structures spinelles.

La superficie spécifique atteinte des valeurs élevées jusqu'à  $298\text{ m}^2/\text{g}$  et le volume poreux est dans la gamme de  $0,1-0,5\text{ cm}^3/\text{g}$ . En effet la surface spécifique de MMT-Na d'environ  $40\text{ m}^2/\text{g}$  augmente après l'intercalation de la montmorillonite avec  $Al_{13}$  à  $220\text{ m}^2/\text{g}$ . L'introduction du cérium et du lanthane augmente la superficie, en présence du cérium elle atteint  $298\text{ m}^2/\text{g}$ .

Ces solides échangés au palladium ont été soumis à des tests permettant de suivre les bilans de la cétonisation du 1-octène en présence de l'éthanol et des cocatalyseurs Cu (II) et LiCl par l'oxygène moléculaire.

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.

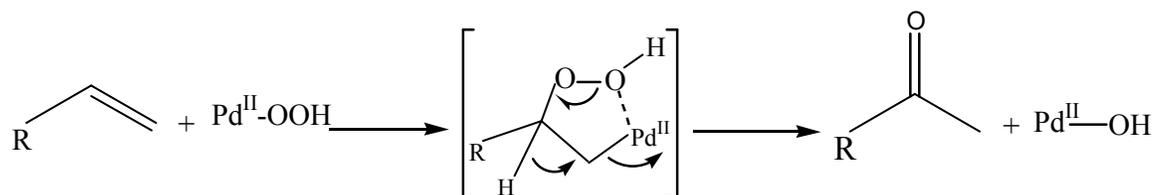
L'introduction mixte de Al et Ce dans la MMT conduit à un gain en rendement  $\approx 90\%$ . Ce résultat est probablement lié à l'augmentation de son volume mésoporeux ( $0,39\text{ cm}^3/\text{g}$ ).

La présence du lanthane dont le rôle est d'augmenter la basicité du support joue également un rôle positif concernant la sélectivité catalytique (one-2  $\approx 99\%$ ).

Ces observations montrent qu'il est difficile d'établir le rôle respectif de la taille des pores et les propriétés acido-basiques de la charpente montmorillonite.

Le support classique alumine  $\gamma$  modifié avec du cérium et imprégnée par du palladium, a été soumis au même test catalytique, dans la réaction d'oxydation du 1-octène. L'ajout du cérium a stabilisé la dispersion du palladium et a favorisé son activité catalytique (rendement en cétone égal à 97%). Avec des systèmes catalytiques  $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Alumine}\gamma\text{-Ce-La}_{15\%}/\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Li}^{\text{I}}$  nous remarquons l'effet du lanthane quand à l'augmentation de la sélectivité 99% en méthyle-cétone mais avec une nette diminution du rendement en cétone (environ 53%).

Précisons que pour tous les systèmes catalytiques décrits ci-dessus, nous avons constaté, qu'à côté des processus recherchés, se développe la cooxydation du solvant. Ainsi, l'éthanol est oxydé en acétaldéhyde qui lui même transformé ensuite en diéthyle – acétate. En milieu alcoolique, le mécanisme Wacker classique n'est pas pleinement représentatif et il faut prendre en considération un processus de cooxydation de l'alcool. La voie de transfert de l'atome d'Oxygène pour la formation de cétone méthylique à partir des alcènes terminaux. peut être représenter par le schéma :



Enfin, l'étude réalisée a permis de monter qu'il est possible d'élaborer des catalyseurs à base de montmorillonite pontée en catalyse par complexes supportés pour développer des systèmes avec des activités et des sélectivités élevées, et une récupération aisée du catalyseur à base de métaux précieux.

*I.I.I.I.I.I.1*  
*I.I.I.I.I.I.2*  
*I.I.I.I.I.I.3*  
*I.I.I.I.I.I.4*  
*I.I.I.I.I.I.5 reference*

1. Sposito, G., "Surface reactions in natural aqueous colloidal systems", *Chimia*, V. 43, (1989), 169-176.
2. Grim, R.E., "Clay mineralogy", McGraw-Hill, Londres, (1953),
3. Swartzen-Allen, S.L., et Matijevic, E., "Surface and Colloid Chemistry of clays", *Chemical Reviews*, V.74 n°3, (1974), 385-400.
4. Kraepiel, A.M.L., Keller, K., et MOREL F.M.M., "On the acid-base chemistry of permanently charged minerals", *Environ. Sci. Technol.*, V. 32, (1998), 2829-2838.
5. Brindley, G. W. et Sempels, R. E., *Clay Miner*, 12, 229 (1977).
6. Lahav, N., Shani, U. et Shabtai, J., "Clays Clay Miner", 26, 107 (1978).
7. Vaughan, D. E. W., Lussier, R. J. et Magee, J. S., Jr. U.S. Patent 4,176,090 (1979).
8. Vaughan, D. E. W. et Lussier, R. J., "in Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites", L. V. C. Rees, ed., Heyden, London, (1980), 94p.
9. Vaughan, D. E. W., Lussier, R. J. et Magee, J. S., Jr. U.S. Patent 4,248,739 (1981).
10. Vaughan, D. E. W., Lussier, R. J. et Magee, J. S., Jr. U.S. Patent 4,271,043 (1981).
11. Barrer, R. M. et MacLeod, D. M., *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1290 (1955).
12. Raussell-Colom, J. A. et Serratos, J. M., "in Chemistry of Clays and Clay Minerals", A. C. D. Newman, ed., Mineralogical Society Monograph n° 6, Longman Scientific and Technical, The Mineralogical Society, London, (1987), 371p.
- 13.a) Fiessinger, F., *J. Phys. Chem.*, 86, 3667 (1982).
- b) Bottero, J. Y. et Cases, J. M., "in Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents", *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 99, Elsevier Science, Amsterdam, (1996), 319 p.
14. Shabtai, J., *Chim. Ind.*, 61, 734 (1979).
15. Pinnavaia T. J., *Science*, 220, 365 (1983).

- 16 a) Figueras, F., Catal. Rev.Sci., Eng., 30, 457 (1988).
- b) Ocelli, M. L. “in Keynotes in Energy-Related Catalysis” Studies in Surface Science and Catalysis, V. 35, Elsevier Science, Amsterdam, (1988), 101p.
- c) D. E. W. Vaughan, “Perspectives in Molecular Sieve Science”, V. 368, American Chemical Society, Washington, DC, 1988, p. 308.
- 17 a) Mitchell, I. V., “Pillared Layered Structure: Current Trends and Applications”, Elsevier Applied Science, London, (1990).
- b) Farfan, E. M. et . Grange, P., J. Chim. Phys., 87, 1547 (1990).
18. Lagaly, G. et Beneke, K., Colloid Polym. Sci., 269, 1198 (1991).
19. Thomas, J. M. et Theocharis, C. R., “in Perspectives in Catalysis, a Chemistry for the 21st Century (IUPAC)”, Blackwell Scientific, Oxford, (1992), 465 p.
20. Petridis, D., “in Nanophase Materials: Synthesis-Properties-Applications”, V. 260, Kluwer Academic, Dordrecht, (1994), 747p.
- 21 a) Pinnavaia, T. J., “in Materials Chemistry, an Emerging Discipline”, V. 245, American Chemical Society, Washington, DC, (1995), 283p.
- b) Szostak, R., et Ingram, C., “in Catalysis by Microporous”, Studies in Surface Science and Catalysis, V. 94, Elsevier Science, Amsterdam, (1995), 13 p.
- 22 a) Clearfield, A., “in Advances in Catalysts and Nanostructured Materials. Modern Synthetic Methods”, Academic Press, San Diego, (1996), 345p.
- b) McCabe, R. W., “in Inorganic Materials”, John Wiley and Sons, Chichester, (1996), 313p.
- 23 a) Lambert, J. F., et Poncelet, G. “Topics Catal”, 4, 43 (1997).
- b) Fripiat, J. J., “in Handbook of Heterogeneous Catalysis”, VCH, Weinheim, (1997), 387p.
- 24 . Cool, P. et Vansant E. F., “in Molecular Sieves-Science and Technology”, V.1, Springer-Verlag, Berlin, (1998), 265p.
25. Yamanaka, S. et Brindley, G. W., Clays Clay Miner., 27, 119 (1979)
26. Yamanaka, S., Doi, T., Sako, S. et Hattori, M. Mater. Res. Bull., 19, 161 (1984).
27. Pinnavaia, T. J., Landau, S. D., Tzou, M. S., Johnson, I. D. et Lipsicas, M., J. Am. Chem. Soc., 107, 4783 (1985).
- 28 a) Burch, R. et Warburton, C. I., J. Catal., 97, 503 (1986).

- b) Sterte, J. P., *Clays Clay Miner.*, 34, 658 (1986).
29. Yamanaka, S., Nishihara, T. et Hattori, M., *Mater. Chem. Phys.*, 17, 87 (1987).
- 30 a) Figueras, F., Mattrod-Bashi, A., Fetter, G., Thrierr, A., et Zanchetta, J. V., *J. Catal.*, 119, 91 (1989).
- b) Lee, W. Y., Raythatha, R. H. et Tatarчук, B. J., *J. Catal.*, 115, 159 (1989).
- c) Martin-Luengo, M. A., Martins-Carvalho, H., Ladriere, J. and Grange, P., *Clay Miner.*, 24, 495 (1989).
31. Bellaloui, A., Plee, D. et Meriaudeau, P., *Appl. Catal.*, 63, L7 (1990).
- 32 a) Rightor, E. G., Tzou, M. S. et Pinnavaia, T. J., *J. Catal.*, 130, 29 (1991).
- b) Bernier, A., Admaiai, L. F. et Grange, P., *Appl. Catal.*, 77, 269 (1991).
- 33 a) Drljaca, A., Anderson, J. R., Spiccia, L. et Turney, T. W., *Inorg. Chem.*, 31, 4894 (1992).
- b) Choudary, B. M., Prasad, A. D., Swapna, V., Valli, V. L. K. et Bhuma, V., *Tetrahedron*, 48, 953 (1992).
- c) Farfan-Torres, E. M., Sham, E. et Grange, P., *Catal. Today*, 15, 515 (1992).
34. Del Castillo, H. L. et Grange, P., *Appl. Catal. A: Gen.*, 103, 23 (1993).
- 35 a) Kooli, F., Bovey, J. et W. Jones, J. *Mater. Chem.*, 7, 153 (1997).
- b) Toranzo, R., Vicente, M.A. et Banares-Munoz, M.A., *Chem. Mater.*, 9, 1829 (1997).
- c) Sychev, M., de Beer, V. H. J., Kodentsov, A., van Oers, E. M. et van Santen, R. A., *J. Catal.*, 168, 245 (1997).
36. Kooli, F. et Jones, W., *Chem. Mater.*, 9, 2913 (1997).
37. Sanchez, A. et Montes, M., *Microporous Mesoporous Mater.*, 21, 117 (1998).
38. Storaro, L., Lenarda, M., Ganzerla, R., et Rinaldi, A., *Microporous Mater.*, 6, 55 (1996).
39. Storaro, L., Lenarda, M., Perissinotto, M., Lucchini, V. et Ganzerla, R., *Microporous Mesoporous Mater.*, 20, 317 (1998).
40. Moreno, S., Gutierrez, E., Alvarez, A., Papayannakos, N. G. et Poncelet, G., *Appl. Catal. A: Gen.*, 165, 103 (1997).

41. Gil, A. et Montes, M., *J. Mater. Chem.*, 4, 1491 (1994).
42. Hutson, N. D., Hoekstra, M. J. et Yang, R. T., *Microporous Mesoporous Mater.*, 28, 447 (1999).
43. Guio, G., Gil, A., Montes, M. et Grange, P., *J. Catal.*, 168, 450 (1997).
44. Shabtai, J., Massoth, F. E., Tokarz, M., Tsai, G. M. et McCauley, J., “in Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis”, Verlag Chemie, Berlin, (1984), 735p.
45. Shabtai, J., Rossell, M. et Tokarz, M., *Clays Clay Miner.*, 32, 99 (1984).
46. Tokarz, M. et Shabtai, J., *Clays Clay Miner.*, 33, 89 (1985).
47. Sterte, J., “in Preparation of Catalysts V”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 63, Elsevier Science, Amsterdam, (1991), 113p.
48. Sterte, J., *Clays Clay Miner.*, 39, 167 (1991).
49. Trillo, J. M., Alba, M. D., Alvero, R., Castro, M. A., Poyato, J. et Tobyas, M. M., “in Characterization of Porous Solids II”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, V.62, Elsevier Science, Amsterdam, (1991), 607p.
50. Trillo, J. M., Alba, M. D., Alvero, R., Castro, M. A., Munoz, A., Poyato, J., Tobyas, M. M. and Lagaly, G., *Solid State Ionics*, 63–65, 457 (1993).
51. Alba, M. D., Alvero, R., Castro, M. A. et Trillo, J. M., “in Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids”, Kluwer Academic, Dordrecht, (1993), 49p.
52. Trillo, J. M., Alba, M. D., Castro, M. A., Poyato, J. et Tobyas, M. M., *J. Mater. Sci.*, 28, 373 (1993).
53. McCauley, J. R., *International Patent Appl. PCT US*, 88, 00567 (1988).
54. Gonzalez, F., Pesquera, C., I Benito, S., Mendioroz, et Poncelet, G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 491 (1992).
55. Mendioroz, S., Gonzalez, F., Pesquera, C., Benito, I., Blanco, C. et Poncelet, G., “in New Frontiers in Catalysis”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, V. 75, Elsevier Science, Amsterdam, (1993), 1637 p.
56. Zhao, D., Yang, Y. et Guo, X., *Mater. Res. Bull.*, 28, 939 (1993).
57. Booiij, E., Kloprogge, J. T. et van Veen, J. A. R., *Appl. Clay Sci.*, 11, 155 (1996).
58. Booiij, E., Kloprogge, J. T. et van Veen, J. A. R., *Clays Clay Miner.*, 44, 774 (1996).
59. Pires, J., Machado, M. et Brotas de Carvalho, M., *J. Mater. Chem.*, 8, 1465 (1998).
60. Domynguez, J. M., Botello-Pozos, J. C., Lopez-Ortega, A., Ramirez, M. T.,

- Sandoval- Flores, G. et Rojas-Hernandez, A., *Catal. Today*, 43, 69 (1998).
- 61 Yang ,C., Ren ,J., et Sun , Y., *Catalysis Communications*.V.11, (2001), 353-356.
62. Duprez, D., Martin, D., Barbier, J., jr.Lettre des sciences chimique n°67 (1989).
- 63 . Nuhan J.G., Robota, H.J., Cohn M.J. et Bradley,S.A., “Catalysis Automotivepollution Control II A” , Elsevier,Amsterdam,(1991), 221p.
- 64 Diwell, A.F., Rajaram, R.R., Shaw, H.A. et Truex, T.J., “Catalysis Automotivepollution Control II II A” , Elsevier,Amsterdam,(1991), 139 p.
65. Centeno, M.A., Malet, P., Carrizosa, I. et Odriozola, J.A., *J. Phys. Chem. B* ,104, 3310 (2000).
- 66 . Fernandez Garaa , M., Martinez Arias ,A., Salamanca,L.N., Coronado,J.M., Anderson,J .A., Conesa,J.C., Soria,J., *J. catal* , 187,474 (1999).
67. Fleisch,T.H., Hicks ,R.F., Bell , A.T., *J.catal*,87, 398 (1984).
- 68 . Barrault, J., Allouche, A., Paul-Boncour,V., Hilaire,L., Percheron Guegan, A ., *Appl .catal*, 46, 296 (1989) .
- 69 . Summers,J.C., Ausen,S.A., *J.catal*, 58, 131 (1979) .
- 70 . Meriaudeau , P., Dutel, J.F., Dufaux , M., Naccache, C., *Stud .Surf .Scie.catal.*, 7, 95 (1982).
71. Nagendrappa, G., “Organic synthesis using clay catalysts”, *General Article resonance* (January 2002), 64 -77.
- 72 . Phillips, F.C., *Am.Chem. J*, V.16,(1894), , 255-277.
- 73 a) Smidt, J., Hafner,W., Jira, P., Sedlmeier, J., Sieber, R., Ruttinger, R. et Kojer, H., *Angew Chem*, V. 71, (1959),176-182.
- b) Jira, R., “in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*”, Wiley-VCH, Weinheim, V.1, (2002), 386-405.
- 74 a) ten Brink, G.J., Arends, I. W. C. E., Papadogianakis, G. et Sheldon, R. A., *Chem.Commun.* (1998), 2359-2360 .
- b) ten Brink, G.J., Arends, I. W. C. E., Papadogianakis, G. et Sheldon, R. A., *Appl.Catal. A*,(2000), 194 -195, 435-442.
- 75 Nishimura, T., Kakiuchi, N., Onoue, T., Ohe, K. et Uemura , S., *J.Chem. Soc. Perkin Trans*, (2000), 1915-1918.
- 76 a) Roussel, M., Mimoun,H., *J. Org. Chem*, V.45, (1980), 5387-5390 .
- b) Mimoun, H., Charpentier, R., Mitschler, A., Fischer, J. et weiss, R., *J. Am. Chem. Soc*, V.102, (1980), 1047-1054.
- c) H. Mimoun, *Angew. Chem.* 1982, 94, 750-766.

77. Timkhin, V. I., Anastasi, N. R. et Stahl, S. S., *J. Am. Chem. Soc.*, V. 125, (2003), 12996-12997
- 78 a) Backvall, J. E., Awasthi, A. K. et Renko, Z. D., *J. Am. Chem. Soc.*, V. 109, (1987), 4750-4752.
- b) Backvall, 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. et Backvall, J. E., *J. Org. Chem.*, V. 56, (1991), 5808-5811.
- d) Grennberg, H., Faizon, S. et Backvall, J. E., *Angew. Chem.*, V. 105, (1993), 269-271.
- e) Bergstad, K., Grennberg, H. et Backvall, J. E., *Organometallics*, V. 17, (1998), 45-50.
- f) Woltinger, J., Backvall, J. E. et Zsigmond, A., *Chem. Eur. J.*, V. 5, (1999), 1460-1467.
79. Henry, P. M., "Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons", Kluwer, Boston, (1980).
80. Hosokawa, T. et Murahashi, S.I., *Acc. Chem. Res.*, V. 23, (1990), 49-54.
- 81 a) Hosokawa, T., Ohta, T., Kanayama, S. et Murahashi S. I., *J. Org. Chem.*, V. 52, (1987), 1758-1764.
- b) Hosokawa, T., Ataka, Y., Murahashi, S. I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, V. 63, (1990), 166-169.
82. a) Hosokawa, T., Takano, M., Kuroki, Y. et Murahashi, S. I., *Tetrahedron Lett.*, V. 33, (1992), 6643-6646.
- b) Ragaini, F., Longo, T. et Cenini, S., *J. Mol. Catal. A.*, V. 110, (1996), L171-L175.
- 83 .a) Ebitani, K., Choi, K.M., Mizugaki, T. et Kaneda, K., *Langmuir*, 18, 1849 (2002).
- 84 . Elleuch, B., Naccache, C., Ben Taarit, Y., *Stud. Surf Sci. Catal.*, V. 35, (1984), 139-145.
85. Kubota, T., Kumada, F., Tominaga, H., Kunugi, T., *Int. Chem. Eng.*, V. 13, (1973), 539-545.
86. Arai, H., Yamashiro, T., Kubo, T., Tominaga H., *Bull. Jap. Pet. Inst.*, V. 18, (1976), 39-44.
87. Eguchi, K., Tokiai, T., Arai, H., *J. Catal.*, V. 111, (1988), 457-459.

88. Mohammedi, O., These de doctorat de l'universite P. et M. Curie, (1987).
89. Espeel, P. H., Tielen, M. C. et Jacobs, P., A. J. Chem. Soc., Chem. Commun, (1991), 669- 671.
90. Valverde, J.L., Canizares, P., Sun Kou, M.R., et Molina, C.B., Clays and Clay Minerals, V.48, (2000) 424-432.
91. Lahodny-Sarc, O., Khalaf, H., Applied clay science 8 ( 1994 ) 405-415.
92. Anderson, R.B. et P.T.Dawson, “ Experimental methode in catalytic research”, V.2, Academic press (1976).
93. Zhu, H.Y., Maes, N., Molinard, A., et E.F., Vansant, Microporous Materials 3, 235 (1994).
94. Cuisset, O., Thèse de 3e cycle, Paris, (1980).
95. Challal Messad, D., Thèse de 3e cycle, Alger, (1977).
96. Stubican, V. et Roy., Zeitschrift für Kristallographie, V. 115, (1961), 200-214.
97. Lou, C. et Huang, P.M., Nature, V. 335, (1988), 625-627.
98. Tichit, F., Fajula, F., Figueras, F., Ducourant, B., Mascherpa, G., Guegueras, C. et Bousquet, J., Clays and Clay Minerals, V. 36, (1988), 369-375.
99. Tennakoon, D.T.B., Carpenter, T.A., Jones W. et Thomas, J.M., Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, V. 82, (1986), 545-562.
100. Hernando, M.J., Pesquera, C., Blanco, C., Benito, I. et Gonzalez, F., Applied Catalysis A:General, V. 141, (1996), 175-183.
101. Luca, V., Kukkadapu R. et Kevan, L., USA, J. Chem. Soc. Faraday Trans, V. 87 (18), (1991), 3083-3089.
102. Wang, S., Zhu, H.Y. et Max Lu, G.Q., Journal, of Colloid and Interface Science, V.204, (1998), 128-134.
103. Hadj Bachir, D., thèse de Magister, Blida, (2001).