

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)**

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE

Par : M^{elle} TAHIR Nadia

Thème

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DE SOLIDES
MESOPOREUX ET LEURS APPLICATIONS DANS LES
REACTIONS D'ALKYLATION DES COMPOSES
AROMATIQUES PAR DES HALOGENURES AROMATIQUES***

Soutenu publiquement le : 21/12/ 2008, devant le jury composé de :

Mme A. TAZEROUTI
Mme O. CHERIFI
Mr A. SAADI
Mme F. SADI
Mr A. BOUDINA

Professeur (USTHB)
Professeur (USTHB)
Maître de conférences (USTHB)
Maître de conférences (USTHB)
Maître de conférences (USTHB)

Présidente
Directrice de thèse
Examineur
Examinatrice
Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel de la Faculté de Chimie dirigé par Madame C. RABIA, Professeur (U.S.T.H.B), que je remercie pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame O. CHERIFI, Professeur (U.S.T.H.B), pour m'avoir intégrée dans son équipe et m'avoir permis de m'inscrire sous sa direction. Ses conseils, ses encouragements et sa compréhension tout au long de mes études menant au magister, m'ont été précieux.

Toute ma gratitude va vers Monsieur K. BACHARI, Maître de recherche (CRAPC, U.S.T.H.B), pour m'avoir guidée tout au long de ce travail. Sa disponibilité, son aide et ses précieux conseils, m'ont permis de le faire aboutir.

J'aimerais aussi remercier très sincèrement Madame A.TAZEROUTI, Professeur (U.S.T.H.B), de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire.

Je souhaite remercier vivement Madame F. SADI, Maître de Conférences (U.S.T.H.B), pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. BOUDINA, Maître de Conférences (U.S.T.H.B), de bien vouloir être Membre de ce jury.

Je tiens particulièrement reconnaissante à Monsieur A. SAADI, Maître de Conférences (U.S.T.H.B), pour l'honneur qu'il me fait d'être examinateur de ce mémoire.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues et mes amis (es) du laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, en particulier, Amel, Kahina, Fouzia et Souhila, pour leurs conseils, et leur amitié. Que ceux ou celles que j'ai pu momentanément oublier aujourd'hui, veuillent bien me pardonner.

Enfin, mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à toute ma famille pour leurs encouragements, leur soutien moral et de leur patience.

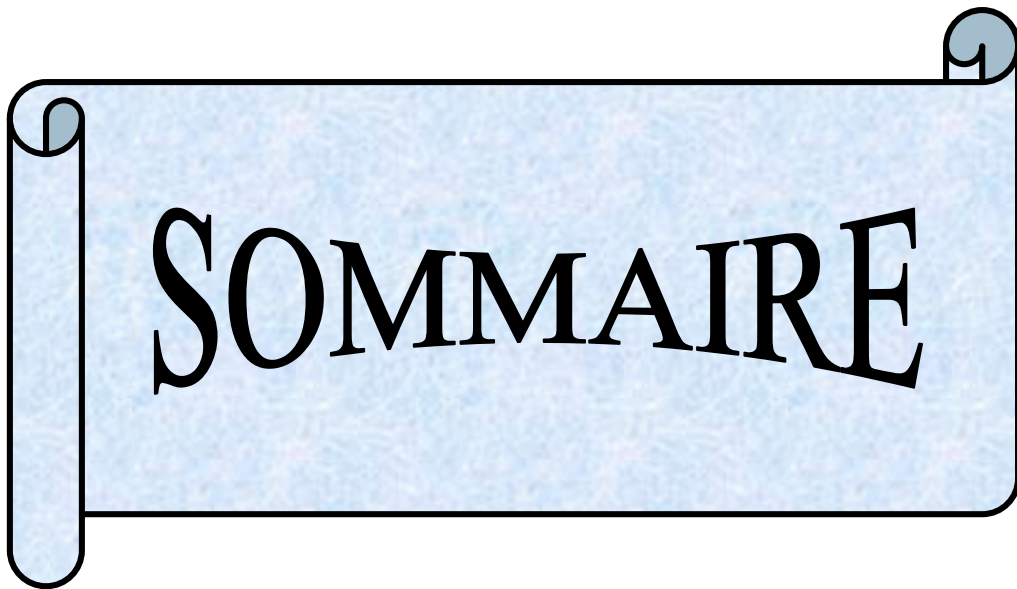
Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes parents

À mes frères et mes sœurs

Et à tous mes amis (es)



SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
---	----------

I.1.: HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs)	5
I.1.1. Introduction.....	7
I.1.2. Structure.....	11
I.1.3. Anions et cations.....	11
I.1.3.1. Nature des anions.....	12
I.1.3.2. Affinité des anions pour HDLs.....	12
I.1.3.3. Nature des cations M (II) et de M (III).....	12
I.1.3.4. Influence du domaine interfeuillet.....	13
I.1.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).....	14
I.1.5. Différentes méthodes de synthèse du matériau HDL.....	14
I.1. 5.1. Coprécipitation directe.....	15
I.1. 5.2. Echange anionique.....	15
I.1. 5.3. Reconstruction.....	15
I.1. 5.4. Méthode sol-gel.....	16
I.1. 5.5. Méthode d'imprégnation.....	16
I.1. 6. Applications des hydrotalcites.....	17
I.1.7. Réactions utilisées dans les hydroxydes doubles lamellaires.....	19
I.2.: REACTIONS DE FRIEDEL-CRAFTS	19
I.2.1. Aperçu bibliographique sur les réactions de type Friedel-Crafts.....	19
1.2.1.1. Historique et rappel.....	20
1.2.1.2. Mécanisme de la réaction.....	21
1.2.1.3. Alkylation de Friedel-Crafts.....	23
1.2.1.4. Acylation.....	23
I.2.2. Applications des réactions de Friedel-Crafts.....	24
I.2.3. Réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle.....	24
1.2.3.1. Mécanisme de la réaction.....	24
1.2.3.2. Catalyse de la réaction.....	25
1.2.3.3. Argiles échangées.....	26
1.2.3.4. Matériaux silicatés mésoporeux.....	26
1.2.3.5. Zéolithes.....	27
Références bibliographiques.....	27

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS...32

II.1.1. Introduction.....	33
II.1.2. Préparation des catalyseurs.....	33
II.1.2.1. Préparation des solides Mg-M-HDL (M = Fe, Cr, Al).....	33
II.1.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS	
II.1.3.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	37
II.1.3.1.1. Résultats et discussion.....	37
II.1.3.1.1.1. Les échantillons non calcinés.....	38
II.1.3.2.1.2. Les échantillons calcinés.....	41
II.1.3.2. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) ET THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	
II.1.3.2.1. Introduction.....	42
II.1.3.2.2. Résultats et discussion.....	43
II.1.3.3. ANALYSE CHIMIQUE ET FORMULES DEVELOPPEES	
II.1.3.3.1. Introduction.....	45
II.1.3.3.2. Résultats et discussion.....	45
II.1.3.4. TECHNIQUE BRUNAUER, EMMET ET TELLER (BET) ET POROSIMETRIE AU MERCURE	
II.1.3.4.1. Introduction.....	46
II.1.3.4.2. Résultats et discussion.....	47
II.1.3.5. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)	
II.1.3.5.1. Résultats et discussion.....	48
II.1.4. Conclusion.....	50
Références bibliographiques.....	51

CHAPITRE III: REACTIVITE DES CATALYSEURS DANS LA REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE.....53

III.2.1. Introduction.....	54
III.2.2. Prétraitement des catalyseurs.....	55
III.2.3. Résultats et discussion.....	55
III.2.3.1. Etude cinétique et mécanistique.....	55
III.2.3.1.1. Effet de la phase métallique.....	55
III.2.3.1.2. Effet de la température de calcination.....	58
III.2.3.1.3. Effet de la température de réaction.....	60
III.2.3.1.4. Effet du rapport molaire Bz/CIBz.....	64
III.2.3.2. Influence des effets électroniques et stériques sur la réactivité.....	65
III.2.3.2.1. Rappels sur les effets électroniques et stériques.....	65
III.2.3.2.2. Relation de Hammett.....	66
III.2.3.2.3. Effet des substituants.....	68
III.2.3.3. Mécanisme réactionnel.....	72
III.2.3.4. Effet de la réutilisabilité.....	74
III.2.4. Conclusion.....	76
Références bibliographiques.....	77

CONCLUSION GENERALE.....	78
---------------------------------	-----------

ANNEXE	81
---------------------	-----------

1. Introduction	82
2. ANALYSE CHIMIQUE PAR ABSORPTION ATOMIQUE	82
2.1. Principe de la technique et le type d'appareil	82
3. TECHNIQUE DE DIFFRACTION DES RAYONS X.....	82
3.1. Principe de la technique.....	82
3.2. Type d'appareil.....	83
4. TECHNIQUE BET (Brunauer- Emmet-Teller).....	84
4.1. Principe de la technique.....	84
4.2. Type d'appareil	85
5. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR).....	86
5.1. Principe de la technique	86
5.2. Préparation de l'échantillon	86
5.3. Type d'appareil	87
6. ANALYSE THERMIQUE GRAVIMETRIQUE (ATG).....	87
6.1. Principe de la technique	87
6.2. Type d'appareil	87
7. LA REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE.....	88
7.1. Appareillage	88
7.2. Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse	89
7.3. Etalonnage chromatographique.....	89
7.3.1. Conditions d'analyse du chromatographe FID.....	89
7.3.2. Analyse qualitative.....	90
7.3.2.1. détermination des temps de rétention des gaz analysés.....	90
7.3.3. Analyse quantitative.....	90
7.3.3.1. Calcul des facteurs de réponse Kfi des gaz analysés.....	90
7.3.4. Mise en oeuvre du test catalytique.....	91
7.3.4.1. Activation du catalyseur.....	91
7.3.4.2. Formules de calculs utilisés.....	91
7.3.4.2.1. La conversion du chlorure de benzyle.....	91
7.3.4.2.2. La sélectivité.....	91



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

Les argiles se décomposent en deux larges groupes : les argiles cationiques et les argiles anioniques. Les argiles cationiques sont généralement trouvées en nature et ont une structure électriquement opposée à celle montrée par les argiles anioniques. Ces dernières, qui sont la matière de notre étude, sont rares dans la nature mais relativement simples et peu coûteuses à préparer au laboratoire. Les argiles anioniques peuvent être utilisées pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange parmi les plus fortes chez les échangeurs anioniques. Les argiles anioniques les plus fréquentes sont les hydrotalcites qui sont connues également sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) et qui ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années en raison de leurs propriétés électrochimiques ou d'échange anionique. La plupart des applications de ces matériaux sont dans le domaine de la catalyse hétérogène dûes à la production de différentes couches de cations et d'anions de couches intercalaires par chimie de synthèse. Il est également possible de produire une modulation fine de composition chimique bien définie et par conséquent des propriétés catalytiques spécifiques.

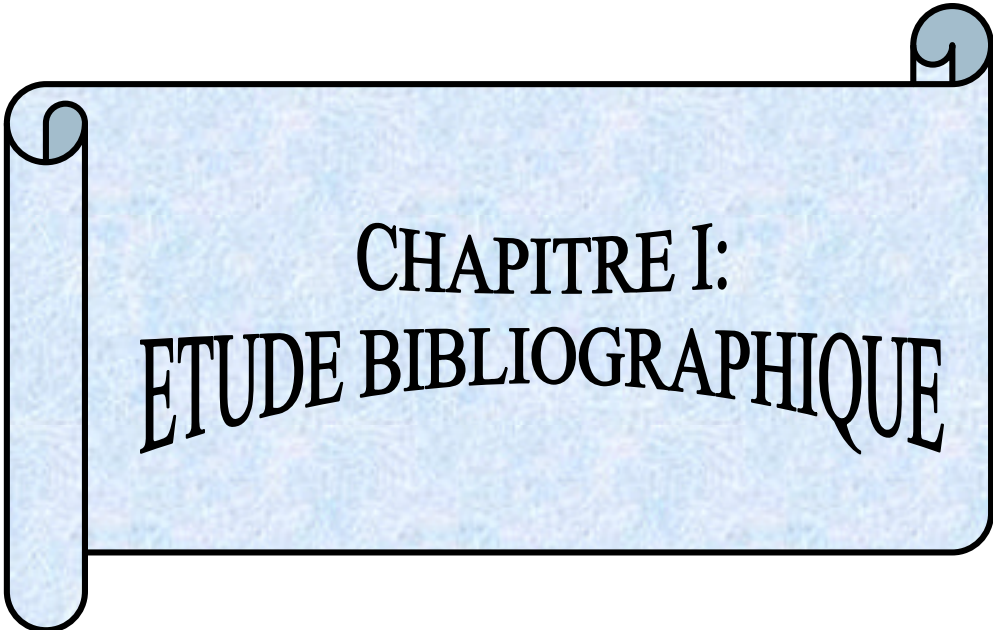
Les réactions de Friedel et Crafts, en particulier les réactions d'alkylation des composés aromatiques par des halogénures aromatiques, pour obtenir des composés polyaromatiques, sont la base de la chimie organique classique et permettent de créer des liaisons C-C. Ces réactions sont habituellement utilisées dans la catalyse homogène, en utilisant des acides de Lewis dans la phase liquide tels que: FeCl_3 , ou des chlorures de métaux de transition ou de terres rares, en quantité au moins stœchiométrique. En effet, l'application de ces catalyseurs en catalyse homogène pose quelques problèmes, entre autre, ils sont : irrécupérables parce qu'ils forment assez souvent des complexes avec les réactifs d'alkylation ou avec les produits. Pour palier à ces difficultés, il est donc plus avantageux d'utiliser ces réactions dans la catalyse hétérogène, en utilisant des acides solides qui ne forment pas de complexes stables avec les produits, ce qui permet en fin de réaction de pouvoir régénérer et réutiliser facilement ces catalyseurs, réduire la corrosion des installations et diminuer les rejets polluants, dans la nature. Cependant, l'utilisation des solides basiques dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle reste rare.

INTRODUCTION GENERALE

Dans le présent travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence de catalyseurs de type hydrotalcites (hydroxydes doubles lamellaires).

Ce manuscrit s'articule autour de trois grands chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires et les réactions de Friedel-Crafts, en particulier l'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle.
- Le deuxième chapitre traite la méthode de préparation de l'hydrotalcite et des précurseurs catalytiques type hydrotalcite, des résultats des caractérisations de nos échantillons, par différentes techniques physiques d'analyse et une discussion de ces résultats.
- Le troisième chapitre rassemble les résultats et discussion des tests catalytiques relatifs à la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence de catalyseurs de type hydrotalcites (hydroxydes doubles lamellaires).
- Nous terminerons par une conclusion générale.
- Les outils des caractérisations physico-chimiques de nos échantillons ainsi que l'appareillage et les conditions du test catalytique sont présentés en annexe.



**CHAPITRE I:
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) :

I.1.1. Introduction:

Les hydroxydes doubles lamellaires (noté LDHs, acronyme de Layered Double Hydroxides) ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années en raison de leurs propriétés électrochimiques [1] ou d'échange anionique[2]. La plupart des applications de ces matériaux sont dans le domaine de la catalyse hétérogène dues à la production de différentes couches de cations et d'anions de couche intercalaire par chimie de synthèse. Il est également possible de produire une modulation fine de composition chimique et par conséquent des propriétés catalytiques appropriées [3].

La possibilité des hydrotalcites (HTlc) pour incorporer une variété de métaux et d'anions a augmenté l'intérêt porté à ces matériaux. Les conditions de synthèse, à savoir, la température, le pH, la composition métallique et le temps de vieillissement des gels sont associés aux propriétés physico-chimiques de ces matériaux. L'hydrotalcite peut être convertie par décomposition thermique en mélange d'oxydes métalliques non-stœchiométriques stables, qui possèdent la dispersion homogène des éléments, des surfaces spécifiques élevées et des propriétés basiques fortes [4,5]. Par conséquent, une grande classe de matériaux isomorphes considéré complémentaire aux argiles type aluminosilicate, avec les propriétés physico-chimiques considérablement changées, peut être obtenue en changeant la nature du cation métallique, le rapport molaire de M^{2+}/M^{3+} , aussi bien que le type d'anion de la couche intercalaire [6].

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion entre les feuillets. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques, permettant de modifier la réactivité du matériau, en plus de leurs utilisations comme catalyseurs ou catalyseurs supportés [7-9], adsorbants [10,11], échangeurs ioniques [12,13] et d'autres applications médicales [14,15].

L'hydrotalcite est un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium qui a été découvert en Suède autour de 1842. La première formule était : $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}]$; ensuite en 1865, un autre hydroxycarbonate, composé de magnésium et de fer a été trouvé : la pyroaurite qui plus tard, a été identifié pour être isomorphe de l'hydrotalcite. Des autres minerais isomorphes ont été présentés par E.Manasse, Professeur minéralogie à l'Université de Florence (Italie), qui a également été le premier à montrer que les ions carbonates sont essentiels pour ce type de structure [7].



Figure-1: Hydrotalcite

Les argiles anioniques peuvent être définies par leur composition chimique, espacement basique et ordre d'empilement, le tableau-I.1 ci-dessous représente la composition chimique, paramètres cristallographiques et symétrie pour les argiles anioniques type hydrotalcite [16].

Tableau-I.1: Composition chimique, paramètres cristallographiques et symétrie pour les argiles anioniques d'un certain HT.

Minerai	Composition chimique	a (nm)	c (nm)	Symétrie
Hydrotalcite	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}$	0,3054	2,281	3R^{a}
Manasseite	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}$	0,310	1,56	2H^{b}
Pyroaurite	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}$	0,3109	2,341	3R
Sjögrenite	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}$	0,3113	1,561	2H
Stichtite	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}$	0,310	2,34	3R

Barbertonite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	2H
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3025	2,259	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3081	2,305	3R
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	0,3046	2,292	3R
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0,312	3,75	3R

a : rhomboédrique

b : hexagonale

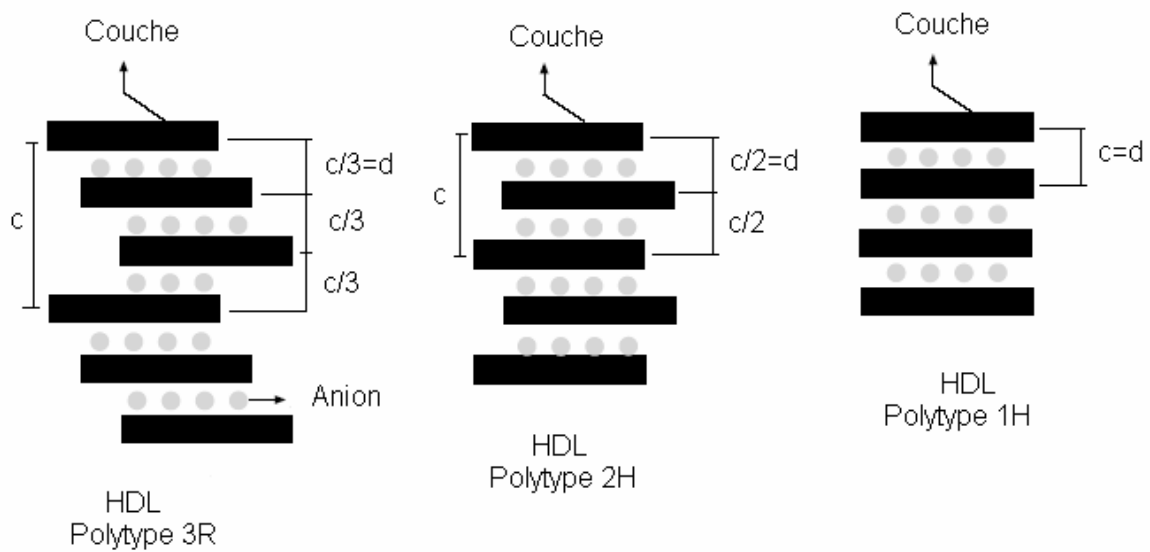


Figure-2: Schéma représentant la différence entre les polytypes 3R, 2H et 1H d’hydroxyde double lamellaire.

I.1.2. Structure:

Les matériaux étudiés sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux M^{II} et M^{III} . Structuellement, les hydroxydes doubles lamellaires sont très semblables à la brucite $[Mg(OH)_2]$: figure3. Ainsi, le magnésium est octaédriquement entouré par six atomes d’oxygène sous la forme d’hydroxyde et les unités octaédriques forment un nombre infini de feuilles en partageant leurs bords, les feuilles empilant sur l’un et l’autre par l’intermédiaire des liens d’hydrogène [7,17-19,26]. Les hydroxydes doubles lamellaires s’apparentent à l’hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, dans laquelle des cations Mg^{2+} sont remplacés par des cations Al^{3+} , ayant pour résultat un excès de charge positive sur les

feuillet, la densité de charge étant proportionnelle au rapport $x = M(\text{III}) / (M(\text{II}) + M(\text{III}))$. La neutralité électrique globale est assurée par des espèces anioniques (A^{n-}) intercalées dans l'espace interfeuillelet, conjointement à des molécules d'eau. Les anions les plus rencontrés dans l'espace interfoliaire des hydroxydes doubles lamellaires sont les ions carbonates [7,18-20].

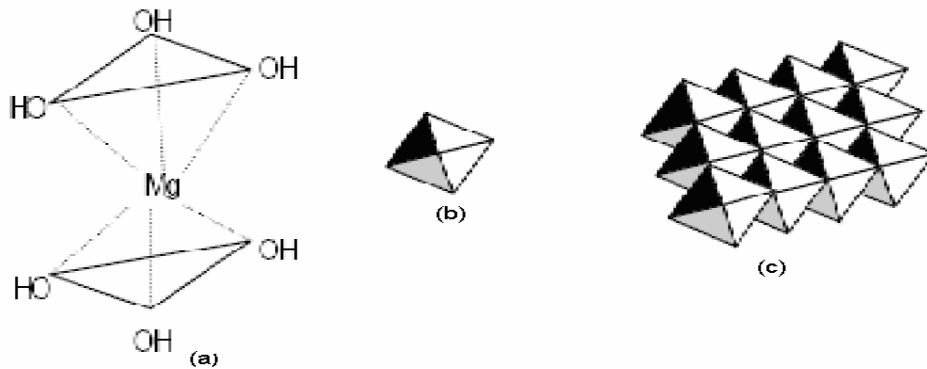


Figure-3: (a) Structure d'unité de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, (b) présentation octaédrique d'une cellule d'unité de la brucite, (c) couches de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

La composition chimique des hydrotalcites peut être exprimée par la formule générale : $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$; où M(II) et M(III) représentent les cations bivalents et trivalents tels que le : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , respectivement . A^{n-} est un anion échangeable de couche intercalaire comme le : CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^- etc... La valeur de x représente une partie de cations métalliques trivalents substitués dans des couches d'hydroxyde ; il est défini par le rapport de $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ et correspond habituellement à la valeur comprise entre 0,2 et 0,35 ; m est le nombre de molécules d'eau présentes dans les couches d'hydrotalcite [7, 21, 22, 34] : figure 4. La structure d'hydrotalcite à trois dimensions est représentée sur la figure 5:

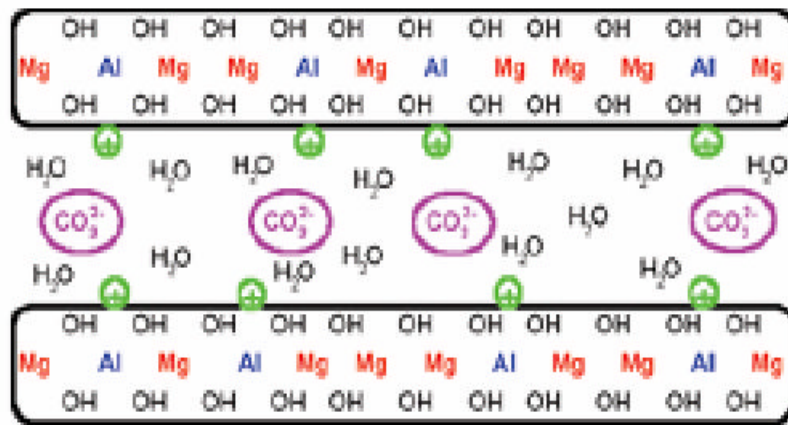


Figure-4: Schéma représentant les différents constituants de l'hydroxalcite.

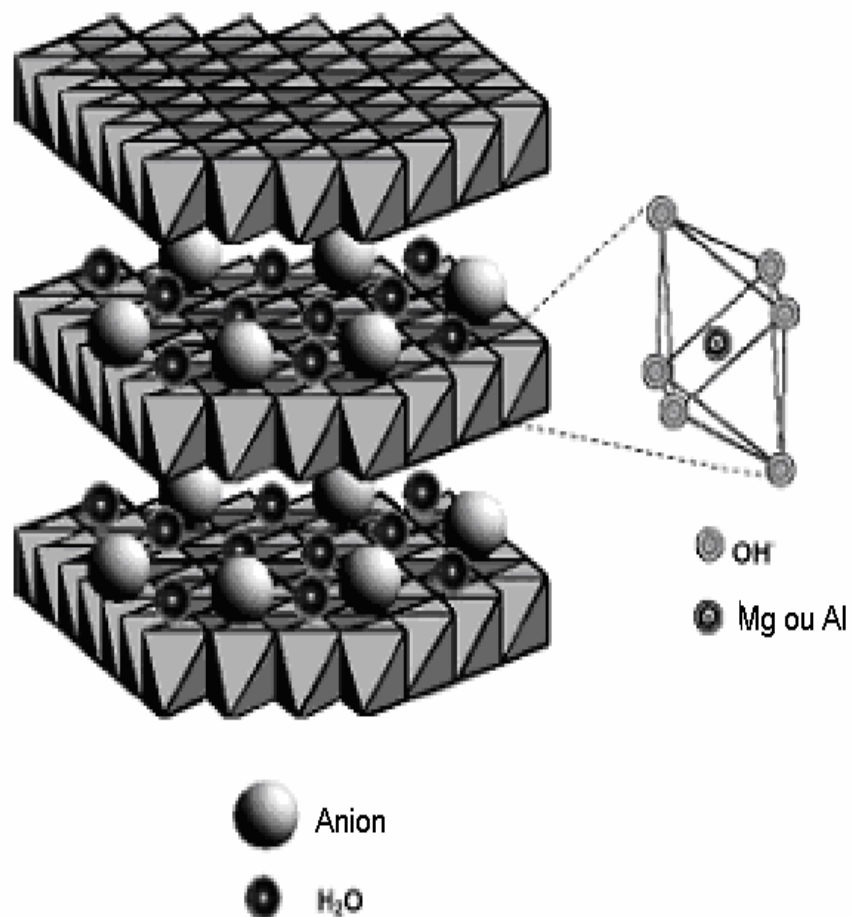
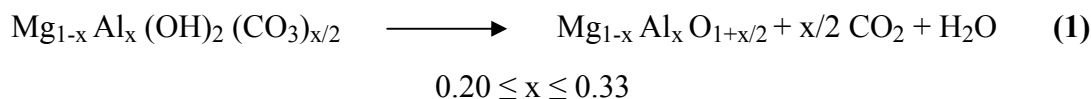


Figure-5: Représentation de la structure des composés type hydroxalcite

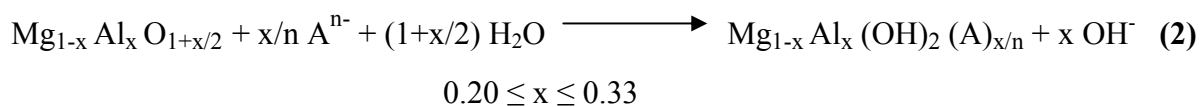
Les hydrotalcites peuvent être préparées avec différents métaux tels que Li^{I} , Mg^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Al^{III} , Fe^{III} , V^{III} , Cr^{III} , etc. Ces composés sont renommés pour être d'excellents précurseurs, une fois calcinés, pour la catalyse hétérogène [23-25].

La stabilité de la structure est fournie par les liens d'hydrogène entre les groupes d'hydroxyde de feuilles octaédriques et l'espèce intercalée, les anions et les molécules d'eau. Le caractère acide-base est déterminé par M^{II} et M^{III} et leur rapport relatif. La calcination des HDLs mène à la formation d'un mélange d'oxydes homogène caractérisé par des cristaux de très petite taille [7]. Dans les matériaux type hydrotalcite (HT), le rapport $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ détermine le nombre et l'arrangement d'anions d'équilibrage de charge [26]. Ce rapport s'étend typiquement entre 1 et 4.

Puisque CO_3^{2-} a une affinité particulièrement élevée pour les hydrotalcites, CO_3^{2-} intercalée dans la couche intercalaire (HT- CO_3) est la solution préconisée. Cette synthèse peut être réalisée en utilisant une méthode de coprécipitation [27]. CO_3^{2-} -HT peut être transformé en oxyde de magnésium-aluminium (oxyde de Mg-Al) une fois chauffé de 450-800°C comme exprimé dans l'équation (1) [28-30].



Une fois en solution, l'oxyde de Mg-Al peut intercaler des anions ($\text{A}^{\text{n-}}$) menant à la régénération de la structure originale de HT, comme démontré dans l'équation (2) [28-30].



En résumé, pour le déplacement d'anion, CO_3^{2-} -HT peut seulement être employé comme précurseur d'oxyde de Mg-Al. Par conséquent, un nouveau processus synthétique, pour traiter l'eau usagée, doit être développé.

Les hydrotalcites non calcinées se comportent en général comme des bases de Lewis, elle ont peu ou pas de caractère acide [31].

La décomposition thermique des composés les plus habituels, contenant l'anion de carbonate, implique la déshydratation, la déhydroxylation et la décarbonisation successives. Pendant ce processus, une série de métaphases est formée, chacune d'elle avec la structure spécifique et le comportement dans la réhydratation [32].

La décomposition thermique de l'hydrotalcite (HT) peut être décrite comme mécanisme en deux étapes. Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air jusqu'à 500°C, elle est transformée en oxyde de Mg-Al. Dans ce cas, l'hydrotalcite peut être reconstruite par hydratation simple. Aux températures supérieures à 500°C, elle commence à produire l'oxyde de magnésium, MgO et la spinelle $MgAl_2O_4$. Si l'hydrotalcite est thermiquement traitée aux températures supérieures à 800°C, l'hydrotalcite ne peut être reconstruite plus, comme le composé principal s'avère être une spinelle [33].

I.1.3. Anions et cations:

Les caractéristiques principales des structures des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont déterminées par la nature et le type d'empilement feuilles type brucite, la position des anions et de l'eau dans la région des couches intercalaires.

I.1.3.1. Nature des anions:

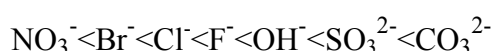
Il n'y a presque aucune limitation aux anions qui peuvent être incorporés dans ces hydroxydes (HDL), mais d'une manière générale, les anions ne soustraient pas les ions métalliques de la couche d'hydroxydes, car les divers anions ajoutés sont de différentes structures et tailles, ceux-ci font différer l'espacement des couches intercalaires. Les principaux anions qui ont été incorporés avec succès avec les hydroxydes doubles lamellaires sont les suivants:

- 1) - Anions inorganiques: NO_3^- , Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , IO_3^- , ...
- 2)- Les divers carboxylates organiques, sulfates, sulfonates ;
- 3)- Anions polymères ;
- 4)- Anions sous forme de complexe : $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$;
- 5)- Isopolyoxométallates et hétéropolyoxométallates ;
- 6)- Quelques anions biochimiques ;
- 7)- Hétéropolyacides $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, et autres.

Les divers anions ont différentes structures, dimensions et sont tenus étroitement entre des couches type brucite. Leurs dispositions peuvent être étudiées par la diffraction de rayon X qui donne l'espacement de la couche intercalaire. Les anions dans la couche intercalaire sont orientés de telle manière qu'ils puissent avoir des interactions maximales avec leurs environnements.

I.1.3.2. Affinité des anions pour HDLs:

Les anions de la couche intercalaire actuels dans le HDL peuvent être échangés. L'ordre de préférence pour quelques anions inorganiques communs est comme suit [34] :



Le NO_3^- est un petit anion et peut être remplacé par un anion plus gros comme le CO_3^{2-} . Par conséquent, des sels de nitrate sont préférés en préparant le précurseur pour l'intercalation. De cette manière, les anions organiques peuvent être facilement échangés avec du nitrate de la couche intercalaire.

I.1.3.3. Nature des cations M (II) et de M (III):

La combinaison commune des cations bivalents et trivalents utilisés pour la préparation des HDLs sont le Mg^{2+} et Al^{3+} . Il y a un certain nombre de combinaisons pour former HDLs, mais la directive la plus importante est que les rayons ioniques des cations devraient être près du Mg^{2+} et Al^{3+} . Le tableau-I.2 donne les rayons ioniques de quelques cations qui peuvent être incorporés dans HDL, classés par rayons ioniques croissants :

Tableau-I.2: Rayons ioniques de quelques cations (en nm)

M (II)	Fe	Co	Ni	Mg	Cu	Zn	Mn	Cd	Ca
Ri(nm)	0,061	0,065	0,069	0,072	0,073	0,074	0,083	0,095	0,100
M(III)	Al	Co	Fe	Mn	Ga	Ru	Cr	V	In
Ri(nm)	0,054	0,055	0,055	0,058	0,062	0,068	0,069	0,074	0,080

I.1.3.4. Influence du domaine interfeuillelet:

Des affinements structuraux ont été réalisés sur des phases contenant les anions F^- , Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ... Dans le cas des halogénures, l'anion est distribué statistiquement sur des sites de grandes multiplicités désordonnés autour de l'axe ternaire du groupe d'espace R-3m. Les phases HDL-carbonates sont caractérisées par un ordre élevé dans

l'interfeuille. Dans le cas des oxoanions tétraédriques MO_4^{2-} , on observe un positionnement de telle sorte qu'un maximum de liaisons hydrogène s'établisse entre les atomes d'oxygène des anions et les groupements OH des feuillets.

Plusieurs séquences d'empilement des feuillets sont montrées conduisant respectivement à des polytypes hexagonaux (2H) et rhomboédrique (3R). Il est clair que la structure moléculaire de l'anion et de son orientation dans l'espace interlamellaire influe sur le type d'empilement mais nous n'avons pu, jusqu'ici, établir clairement cette relation. La présence de molécules d'eau dans l'interfeuille est également un facteur déterminant, de nombreux "polytypes" dépendent du taux d'hydratation.

Dans le cas des anions sulfate il a été possible de montrer une "co-intercalation" de M_2SO_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$). Une répartition ordonnée des différentes entités a été montrée, ce qui se matérialise par l'existence d'une surstructure.

I.1.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs):

Les principales propriétés des HDLs, d'après les données de la littérature [35] sont comme suit :

- Leur couche et compositions chimiques larges de couche intercalaire basées sur la combinaison multiple de $[\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}]-\text{X}$ et $\text{R}=\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$.
- Leur haute et couche réglable changent la densité, déterminée par $\text{R}=\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ et mener aux capacités variables d'échange anionique (pour Zn-Al).
- Leur structure ouverte qui peut adapter de grandes molécules anioniques.
- Leur propriété de textures réglables commandées par le processus et conditions de synthèse.

D'autres propriétés décrites par Vaccari [36], sont les suivantes:

- Une grande surface spécifique de 100-300 m^2/g .
- L'effet de mémoire, qui permet la reconstruction de la structure lamellaire originale après traitement thermique (calcination), par contact avec les solutés. Cette Propriété permet la régénération de l'hydrotalcite une fois qu'elle a été utilisée pour l'adsorption.
- Les effets synergétiques entre les couches, qui développent les propriétés de base et d'hydrogénation. Ceci augmente probablement l'efficacité et le nombre de sites d'échange anionique. Ceux-ci résultent de l'inter dispersion intime.

Les hydrotalcites possèdent aussi des propriétés d'échange anionique qui permet l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques.

Les oxydes mélangés obtenus par décomposition thermique des HDLs présentent des propriétés très intéressantes telles que la stabilité thermique élevée, la surface spécifique élevée, la bonne homogénéité et la bonne dispersion en métal [37].

Pour ce qui concerne les propriétés de texture des HDLs, la bonne cristallinité avec les propriétés de texture réglables sont essentielles pour leur usage comme additifs dans diverses formulations catalytiques et polymères. La connaissance de la morphologie de particules, de la surface spécifique et du réseau de pores est d'importance primordiale pour comprendre leur comportement afin de moduler et améliorer leurs propriétés, par exemple, en conservant des catalyseurs et des adsorbants [38].

Juan et coll.[39] ont étudié les propriétés microtexturales des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs). Plusieurs équations simples ont été présentées pour le calcul des propriétés de texture des composés HDLs. Ils ont démontré que les propriétés telles que les surfaces et les volumes libres interlamellaires exprimés par charge d'unité du HDL donnent de meilleurs résultats qu'une fois exprimés par poids spécifique aux HDLs, et aussi qu'ils peuvent être utiles en comparant différents HDLs. D'autre part, les résultats des densités prévues des HDLs indiquent qu'il peut être possible d'obtenir l'information de la texture de la cristallite des HDLs et de la mesure expérimentale des densités apparentes et vraies des HDLs.

I.1.5. Différentes méthodes de synthèse du matériau HDL:

Les méthodes de synthèse usuelles conçues pour la synthèse du matériau hydroxyde double lamellaire sont au nombre de trois. Les deux méthodes les plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. La troisième méthode de synthèse dite de reconstruction est moins courante. Il existe d'autres méthodes comme, synthèse Hydrothermique, méthodes d'hydrolyse, méthodes électrochimiques, réaction de précipitation (dépôt).

I.1. 5.1. Coprécipitation directe:

La coprécipitation consiste à provoquer la précipitation simultanée de cations métalliques par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates [23,40]. Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Parfois cette méthode est limitée et certains HDLs ne peuvent pas être obtenus par coprécipitation ; cela est dû notamment à la

complexation des matériaux présents dans la solution. La préparation se fait alors par d'autres voies telles que celle de l'échange anionique.

I.1. 5.2. Echange anionique:

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des HDLs. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillelet sont cassées. Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^- . La méthode d'échange ionique est principalement utilisée pour les hydrotalcites de synthèse avec poly anions [41] ou anions organiques [42] dans l'espace de couche intercalaire.

I.1. 5.3. Reconstruction:

Après calcination et formation d'oxydes mixtes, les HDLs ont la propriété de pouvoir se régénérer une fois l'anion détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de « l'effet mémoire » des HDLs. Le processus de formation des matériaux hydrotalcite-connexes est représenté dans la figure 6 [36,43].

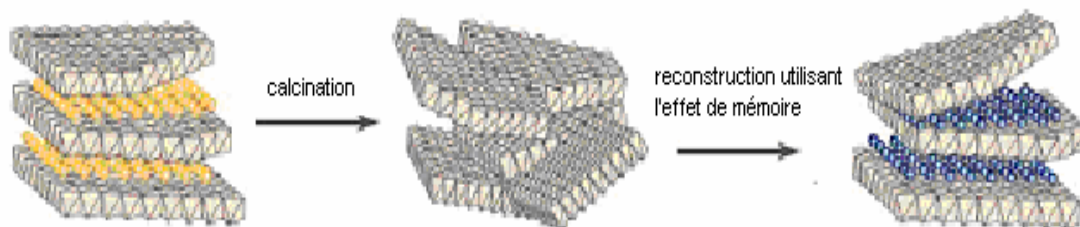


Figure-6 : Le processus de formation des matériaux hydrotalcite utilisant « l'effet de mémoire ».

Tichit et coll.[58,44] ont constaté que les matériaux reconstruits étaient les catalyseurs très utiles pour la condensation d'aldol, et addition de Michael [45]. Ils ont pensé que les ions OH^- dans les couches intercalaires sont les emplacements actifs pour ces réactions.

Récemment, des nouvelles méthodes ont été utilisées pour la préparation des hydrotalcites parmi ces méthodes, la méthode sol-gel et la méthode d'imprégnation.

I.1. 5.4. Méthode sol-gel:

Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un solide riche en liquide retenu dans sa masse où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte de l'hydrolyse contrôlée suivie de la condensation de précurseurs organiques

d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide. Cette méthode possède un certain nombre d'inconvénients telles que, la complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation, et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates. Valente et coll. [46] ont synthétisé une série d'hydrotalcites de MgAl avec de l'éthanol, le 2-propanol, et le 1-butanol comme dissolvants par le procédé sol-gel. L'hydrotalcite obtenue par le procédé sol-gel a montré la morphologie nanocapsulaire.

I.1. 5.5. Méthode d'imprégnation:

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide par les sels précurseurs de la phase active en suspension dans l'eau, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur.

I.1. 6. Applications des hydrotalcites:

Les composés type hydrotalcites sont utilisés dans une grande variété de secteurs. Les applications importantes incluent l'hydrotalcite comme stabilisateurs de chaleur en PVC (poly chlorure de vinyle) [47,48] ou en tant qu'additifs ignifuges dans la chimie des plastiques [49]. Une autre utilisation principale est l'utilisation comme antiacide dans les applications médicales [50,51]. En outre, l'hydrotalcite peut également être utilisée comme des sorbants pour la purification des eaux résiduaires afin d'enlever des phosphates ou des métaux lourds tels que le chrome [52-54]. Les investigations courantes incluent également les adsorbants dérivés d'hydrotalcites pour la capture de CO₂ [55,56]. D'autres champs d'intérêt peuvent être trouvés dans la catalyse hétérogène en tant que base solide, par exemple [57, 58, 59-61] ou comme matériel de support, par exemple [62, 63-65].

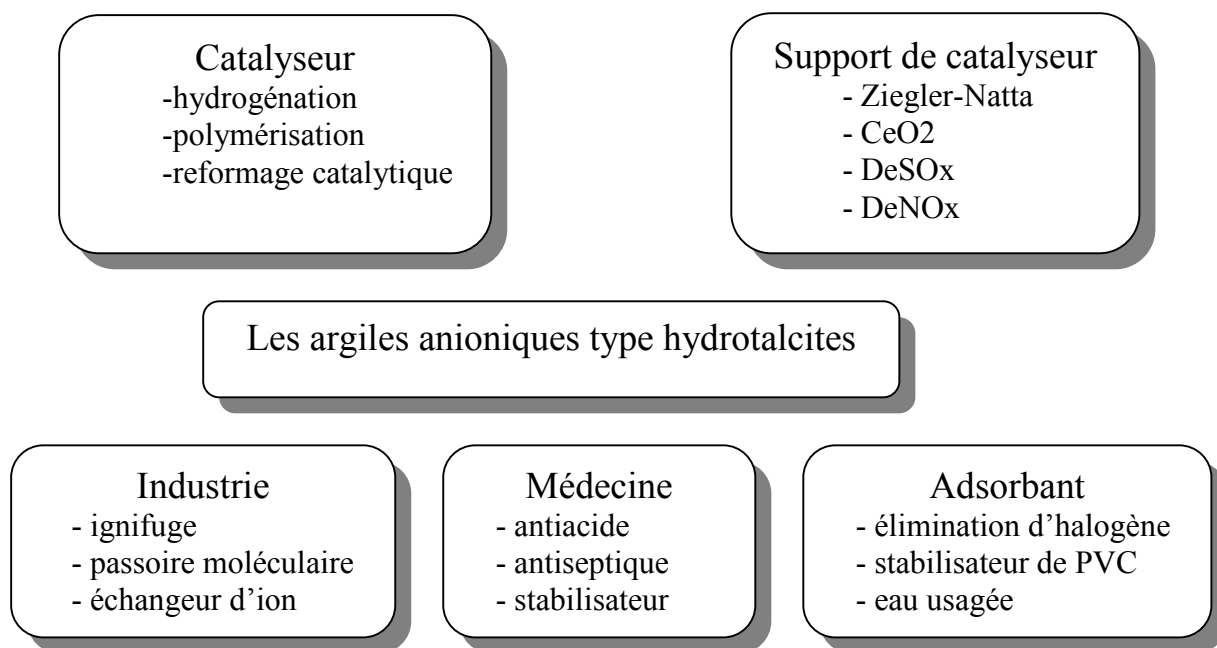


Figure-7: Les applications industrielles possibles des argiles anioniques type hydrotalcite ou après décomposition thermique. [7], [21], [36], [66].

I.1.7. Réactions utilisées dans les hydroxydes doubles lamellaires :

Les oxydes obtenus par décomposition thermique (450°C) des HDLs ont montré une activité intéressante en catalyse basique pour des réactions de polymérisation, condensation, déshydrogénation et alkylation, grâce à l'existence en surface des sites O^{2-} très basiques. En choisissant judicieusement les éléments constitutifs, ces matériaux peuvent aussi être utilisés dans des réactions d'oxydo-réduction telles que le réformage catalytique, les réactions de Fischer-Tropsch, l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions de méthanation, la synthèse du méthanol et d'alcools lourds.

Carriazo et coll.[67] ont testé des hydrotalcites contenant les espèces d'heptamolybdate ($Mo_7O^{6-}_{24}$) et d'aluminium (Al) combiné avec différents cations bivalents (Mg, Zn et Ni) dans l'époxydation de deux bicycloalcènes et le cyclohexène. Ces solides ont été préparés par échange d'ion à partir des précurseurs convenables contenant le téréphthalate, qui est prouvé d'être efficace catalyseur dans l'époxydation de norbornadiène (bicyclo [2.2.1]-2,5-heptadiène) et benzonorbornadiène (benzo bicyclo [2.2.1]-2-heptène) en utilisant le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et dioxane ou mélange de dioxane butyle maléate comme solvants. Les résultats ont montré que la sélectivité en époxyde dépend de la décomposition de l'hydrotalcite et du solvant utilisé, et que les hydrotalcites contenant le Ni/Al-Mo et Zn/Al-

Mo montrent une meilleure sélectivité que le Mg/Al-Mo. D'autre part le remplacement du dioxane par le mélange de dioxane et de butyle maléate conduit aussi à une diminution dans la sélectivité en époxyde.

Jadhav et coll.[68] ont développé une méthode plus utile, efficace pour les réactions de N-arylation des amines par la réaction de différentes amines avec des halogénures aryliques en présence de catalyseur Cu-Fe-hydrotalcite recyclable hétérogène. Ils ont démontré que la sélective N-arylation des amines primaires est possible dans le cas d'aldéhyde benzoïque aminé, sans formation de base de schiffs.

D'autre part, Crivello et coll.[69] ont préparé le CrCuMg hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) avec une structure type hydrotalcite contenant différentes proportions de cations de Mg^{2+} , Cu^{2+} , et Cr^{3+} . La thermogravimétrie et les données de diffraction des rayons X indiquent que la transformation de HDL dans les oxydes mélangés est efficace après calcination à 450°C. L'effet de cuivre et du magnésium a été examiné pour la réaction de déshydrogénation de l'alcool isoanyl et des grandes conversions et sélectivités en isovaléraldéhyde (ou isopentanal) sont observées. Par ailleurs, les données expérimentales montrent que le cuivre est l'espèce la plus active mais l'addition de magnésium améliore la stabilité du catalyseur. L'analyse par XPS a permis d'analyser différentes espèces de cuivre dans les catalyseurs. Ainsi, Cu^{2+} est détecté comme CuO et $CuCr_2O_4$ type spinelle dans les échantillons calcinés, alors que Cu^0 et Cu^{2+} sont trouvés dans les échantillons réduits, ayant un grand pourcentage de la précédente, avec augmentation de la teneur de magnésium dans l'échantillon.

Une autre étude a été faite par Carlini et coll.[70]. Ils ont étudié la synthèse de l'alcool isobutylique (iBuOH) à partir du méthanol (MeOH) et du n-propanol (PrOH) à travers la condensation de Guerbet. Cette synthèse a été étudiée dans un groupe d'expériences utilisant des catalyseurs bifonctionnels hétérogènes de déshydrogénation ou d'hydrogénation à base de métal (Pd, Rh, Ni ou Cu) et le mélange d'oxyde de Mg-Al dérivé des précurseurs type hydrotalcites (HTs). Les résultats ont montrés que seul le cuivre montre des performances appréciables. Le Cu/Mg/Al obtenu à partir de mélange d'oxydes, par la méthode de coprécipitation, offre des meilleurs résultats en terme d'activité et sélectivité de manière à réduire les problèmes de pollution.

D'autre part, Kuśtrowski et coll.[71] ont synthétisé des catalyseurs à base d'hydrotalcites (Mg-Fe et Mg-Al-Fe). Les oxydes mélangés formés pendant la calcination ont été appliqués dans la déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence de dioxyde de carbone (CO_2). Les

résultats ont montré que les pertes d'activité ont été complètement reconstituées par des impulsions d'oxygène.

Hillary et coll.[72] ont calciné et testé des catalyseurs d'hydrotalcite Mg-Al avec différents rapports molaires de Mg/Al (0,6 ; 1,4 ; 2,2 ; 3,0) dans les additions de Michael, à température ambiante. Les résultats ont montré que les sites acides (Lewis) et les sites basiques (Lewis et Brönsted) sont présents sur la surface des hydrotalcites calcinées. Ils ont montré que les hydrotalcites calcinées catalysent les additions de Michael des composés de 2-méthylcyclohexane-1,3-dione, 2-acetyl cyclopentanone, et le 2-acetyl cyclohexanone en cétone méthyle vinyle avec des rendements élevés de produit et une sélectivité de 100%. L'échantillon riche en aluminium a montré l'activité la plus élevée.

D'autre part, Kuśtrowski et coll.[73] ont synthétisé des nouveaux matériaux type hydrotalcite contenant le magnésium (Mg), le chrome (Cr), et /ou le fer (Fe) par la méthode de coprécipitation. La performance catalytique des oxydes dérivés de l'hydrotalcite a été testée dans la décomposition de NO₂ et dans la réduction de NO₂ par l'éthylbenzène. Par ailleurs, ils ont étudié l'influence du rapport molaire de NO₂/éthylbenzène sur la sélectivité. Ils ont discuté aussi la relation entre la performance catalytique et la structure des catalyseurs. Le Mg-Cr-Fe-O dérivé de l'hydrotalcite montre une grande activité catalytique dans la réduction de NO₂ par l'éthylbenzène. D'autre part, le fer apparaît être le plus actif composant catalytique comparé au chrome. De plus, ils ont trouvé que le Fe³⁺ dispersé dans les positions tétraédriques dans la structure spinelle MgFe_{2-x}Cr_xO₄ montre une meilleure activité comparé au Fe³⁺ lié octaédriquement, et que la plus grande conversion de NO₂ est trouvée avec un rapport molaire NO₂/éthylbenzène de 1/1.

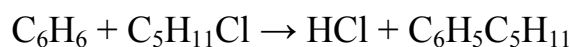
Abello et coll.[74] ont utilisé des hydrotalcites activées à base de MgAl, comme catalyseurs dans la condensation d'aldol de l'aldéhyde campholénique et de la cétone éthylique méthylique (MEK). Les résultats ont montré que plusieurs facteurs peuvent influencer l'activité et la sélectivité de cette réaction, telle que la température de réaction, le rapport molaire des réactifs et le degré de réhydratation des catalyseurs type hydrotalcites. D'autre part, la sélectivité vers la formation de l'isomère branché désiré augmente en effectuant la réaction à de plus basses températures.

I.2. Réactions de Friedel-Crafts :

I.2.1. Aperçu bibliographique sur les réactions de type Friedel-Crafts:

1.2.1.1. Historique et rappel:

C'est en 1877, à l'Académie des sciences que Charles Friedel et James Mason Crafts présentent leur « *nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures* », méthode qui peut être résumée par l'équation suivante :



C. Friedel et J. M. Crafts avaient remarqué qu'un hydrocarbure halogéné réagissait fortement avec le benzène en présence d'un catalyseur, le chlorure d'aluminium, pour donner un composé ayant un point d'ébullition plus élevé que celui de chaque réactif.

Depuis, cette réaction n'a cessé de prendre de l'importance pour ses innombrables applications en chimie organique et dans l'industrie [75,76]. Elle consiste en la formation d'une liaison sigma (carbone – carbone) et permet de ce fait, de substituer une chaîne hydrocarbonée à un proton d'un noyau benzénique. Ainsi, le terme de réaction Friedel-Crafts désigne deux réactions qui sont des substitutions électrophiles : l'alkylation et l'acylation d'un composé aromatique.

1.2.1.2. Mécanisme de la réaction:

Le noyau benzénique est stable par son aromaticité. Lors d'une réaction avec un réactif électrophile, il tentera de conserver son aromaticité dans le produit final. Donc contrairement aux réactions avec les alcènes, cette réaction conduit à la substitution d'un hydrogène. Il s'agit d'une réaction de substitution électrophile sur un aromatique et non pas d'une addition.

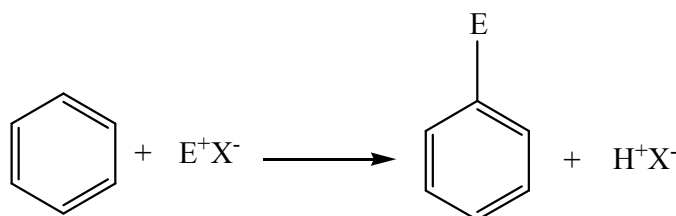
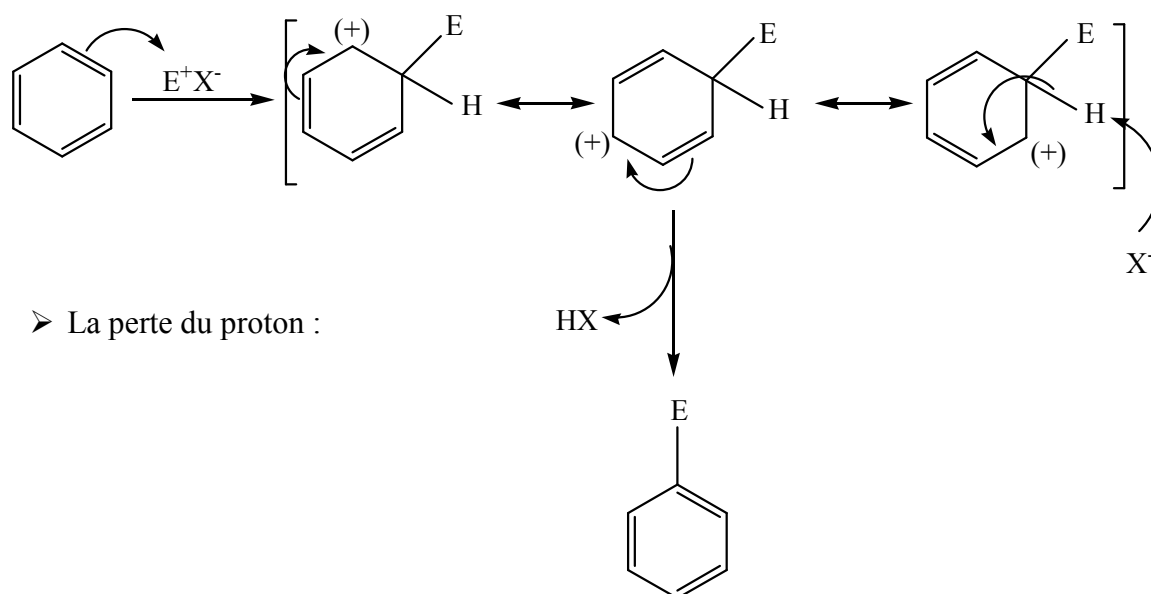


Figure-8: Schéma réactionnel de la substitution électrophile sur un noyau benzénique

Le mécanisme général de la réaction consiste en :

- Une attaque électrophile :



Lors du processus réactionnel, l'intermédiaire cationique formé n'est pas aromatique. Ce processus est représenté par le diagramme d'énergie potentielle représenté sur la figure 9. Le cation intermédiaire se nomme *l'intermédiaire de Wheland*.

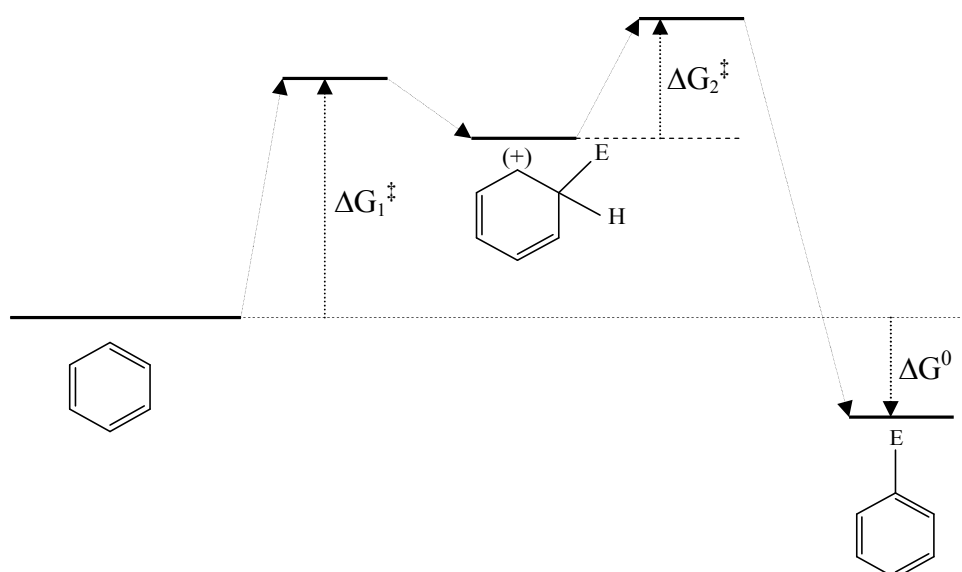


Figure-9: Diagramme d'énergie potentielle représentant le processus réactionnel de la substitution électrophile du noyau aromatique

1.2.1.3. Alkylation de Friedel-Crafts:

Les halogénoalcanes R-X peuvent être activés pour effectuer une réaction de substitution électrophile aromatique. L'espèce électrophile est l'alkyle R et l'activation est réalisée par des acides de Lewis.

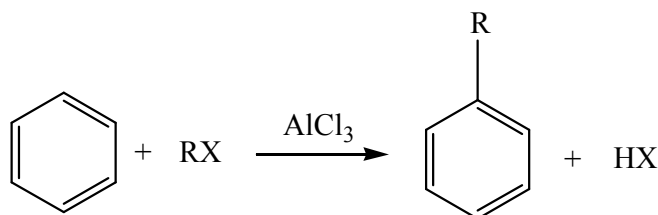
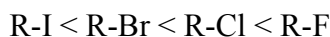


Figure-10: Schéma réactionnel de la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts

Les halogénoalcanes ont différentes vitesses de réaction, leur classement par ordre décroissant de vitesse est donné comme suit :



En joignant l'ordre de polarité de liaisons, on arrive à conclure une réactivité privilégiée aux R-Br et R-Cl.

De même, l'acide de Lewis privilégié est le AlCl_3 , mais il existe d'autres acides tels que le BF_3 , BCl_3 , SbCl_5 , FeCl_3 ou AlBr_3 .

Lors de la réaction, il y a un passage par un carbocation. Pour effectuer la réaction de manière optimale, l'utilisation d'un halogénure tertiaire est privilégiée. En effet, dans ces conditions très acides, le carbocation, formé intermédiairement, ne peut se réarranger pour conduire à un autre carbocation plus stable.

La réaction d'alkylation de Friedel-Crafts est très intéressante comme méthode de synthèse des hydrocarbures benzéniques à chaîne latérale. Par contre elle présente un certains nombre d'inconvénients parmi lesquels nous citons :

- il est difficile de limiter la réaction à la substitution d'un seul hydrogène. En effet, l'alkylation de Friedel-Crafts a pour base le caractère nucléophile du benzène. L'ajout d'un groupe alkyle augmente la densité électrophile du benzène (effet inductif donneur). La molécule résultante est plus réactive que le benzène vis-à-vis des électrophiles et donc une seconde alkylation est observée, puis une troisième, etc.... Ceci explique pourquoi on observe une polyalkylation des noyaux aromatiques.
- le groupe alkyle ne se lie pas toujours au cycle par le carbone portant l'halogène dans l'halogénure d'alkyle R-X.
- les halogénures d'aryles Ar-X (par exp : le chlorobenzène) ne se prêtent pas à cette réaction. Ainsi, deux cycles benzéniques ne peuvent être soudés par cette méthode.

1.2.1.4. Acylation:

Il s'agit d'une substitution d'un hydrogène H par un groupe acyle (R-CO). Une cétone, de la forme Ar-CO-R, est ainsi obtenue. Par analogie avec l'alkylation cette réaction résulte de la réaction d'un chlorure d'acide (R-CO-Cl) sur un hydrocarbure benzénique, en présence de chlorure d'aluminium favorisant la formation du carbocation R-C⁺=O [76] (même principe qu'avec l'halogénure d'alkyle).

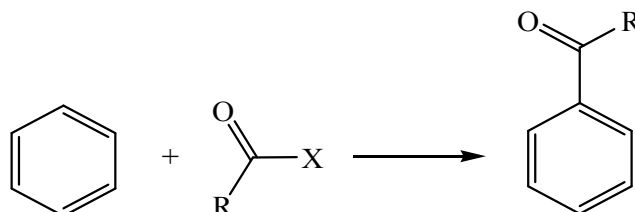


Figure-11: Schéma réactionnel de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts

Contrairement à l'alkylation, lors de la réaction, c'est uniquement une monoacylation qui a lieu. Ceci vient du fait que le processus réactionnel est stoppé par deux faits :

- Le groupement acyle incorporé est un groupement mésomère et inductif attracteur. Il désactive le cycle et empêche donc toute substitution électrophile aromatique supplémentaire.
- La complexation in situ par l'aluminium amplifie le processus de désactivation. Cette complexation nécessite l'utilisation de plus de deux équivalents de AlX₃ pour effectuer la réaction.

L'acylation de Friedel-Crafts peut être une alternative à l'alkylation, car le dérivé acylé obtenu peut être transformé en groupement alkyle par la réduction de *Clemmensen*. Ce processus en deux étapes permet de réaliser ainsi une monoalkylation.

1.2.2. Applications des réactions de Friedel-Crafts :

La réaction de Friedel-Crafts est un moyen simple et efficace pour synthétiser des produits alkylés et acylés largement employés en industrie pharmaceutique et agrochimique [77], en chimie fine et en parfumerie [78,79]. Parmi ses applications nous citons :

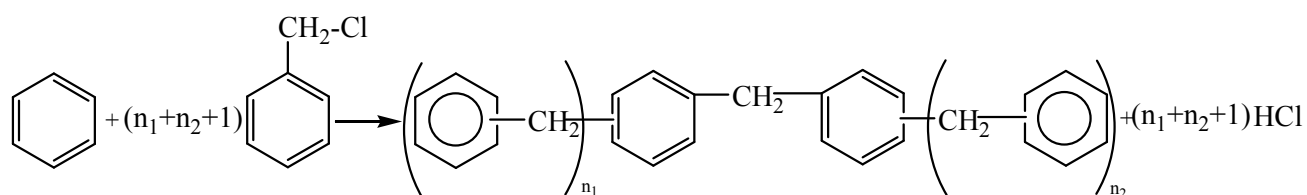
- La synthèse de fluides diélectriques : cette synthèse se fait par condensation d'halogénures aromatiques et de composés aromatiques en présence de catalyseurs
- La synthèse de l'éthyle benzène : cette synthèse a lieu par alkylation du benzène par l'éthylène en présence d'un acide de Lewis (tel que le AlCl₃) comme catalyseur.

- La synthèse du styrène : plus de 90% de la production de styrène provient de la déshydrogénation de l'éthyle benzène. Le polystyrène est obtenu par polymérisation de cette molécule.
- La fabrication des teintures synthétiques : Ces teintures sont obtenues en ajoutant des groupements chimiques (tels que les groupements nitro (-NO₂) ou amine (-NH₂)) ou les atomes d'un halogène (comme le fluor, le chlore ou le brome) à un système aromatique lié à un groupement sulfonique. On procède à l'aide d'une série de réactions de type Friedel-Crafts afin de lier un atome de carbone au cycle aromatique et de débiter l'édification d'une chaîne latérale.

1.2.3. REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE :

1.2.3.1. Mécanisme de réaction:

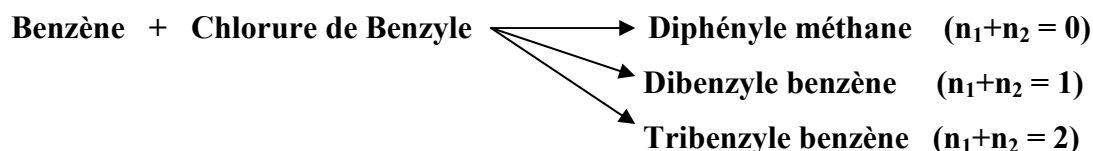
La benzoylation du benzène par le chlorure de benzyle se fait selon la réaction de Friedel-Crafts suivante :



En notant $x = n_1 + n_2 + 1$, où $n_1 + n_2$ inférieur ou égale à 3 et n_1 et $n_2 = 0, 1$ ou 2 .

Les valeurs de x indiquent les proportions des différents réactifs selon lesquelles, on obtient des produits de condensation.

Ainsi, selon les valeurs de n_1 et n_2 cette réaction peut aboutir à trois produits différents :



1.2.3.2. Catalyse de la réaction:

Les catalyseurs classiques pour l'alkylation de Friedel-Crafts sont des catalyseurs homogènes qui peuvent être, soit des acides de Lewis (tels que AlCl₃, FeBr₃, FeCl₃, ZnCl₂, etc), soit des acide de Brønsted (HF, H₂SO₄, HCl, etc...) [77-79]. Ces catalyseurs sont

très actifs mais présentent un certain nombre d'inconvénients. En effet, pour avoir accès aux produits finaux, il est nécessaire de passer par une étape d'hydrolyse, ce qui a pour conséquence de détruire le catalyseur et de former un acide fort (HCl, HBr, ..) et ce, selon l'halogénure du réactif employé. Ainsi, les effluents issus de cette manipulation sont toxiques et nécessitent un traitement avant le rejet.

Par ailleurs, et lors de l'alkylation, les produits obtenus consistent en un mélange de composés mono et polyalkylés qui nécessitent une séparation qui peut s'avérer délicate.

Tous ces inconvénients ont mené à la substitution des catalyseurs homogènes par des catalyseurs hétérogènes solides acides qui présentent de nombreux avantages, tant d'un point de vue écologique que d'un point de vue économique [80,81]. Les catalyseurs hétérogènes utilisés sont soit des argiles échangées, des oxydes ou des chlorures de métaux supportés par des supports mésoporeux, ou zéolithiques, ou des zéolithes substituées aux métaux.

1.2.3.3. Argiles échangées:

Une étude, de Laszlo et Mathy [82], a été réalisée sur des catalyseurs type montmorillonite K10 échangés avec des ions des métaux de transition et testés dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle. L'étude a été faite sur 10 catalyseurs différents et les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- L'amélioration de la conversion par rapport à la catalyse homogène. En effet, le rendement est de 66% (5h) en présence de montmorillonite K10 échangée au titane (K10-Ti) alors qu'il n'est que de 40% en présence de $TiCl_4$ en solution. La montmorillonite K10-Ti offre le meilleur compromis entre réactivité et sélectivité. De plus, il suffit d'utiliser de petites quantités du catalyseur pour avoir de bons rendements et obtenir des réactions totales.
- Un autre point intéressant et non attendu est l'influence du support. Contrairement à l'ordre de réactivité de toute la séquence des acides de Lewis pour les réaction de Friedel et Crafts: $AlBr_3, AlCl_3 > GaCl_3 > FeCl_3 > SbCl_3 > ZrCl_3 > BCl_3 > BF_3 > SbF_3$, les performances du Zr(IV) supporté sont supérieures à l'Al(III) supporté quand la conversion et la sélectivité sont toutes les deux prises en compte.
- Le catalyseur K-10-Fe(III) peut être utilisé sans perte d'activité et en prolongeant de 8 fois le temps de réaction dans la benzylation.

En 1990 un brevet [83] a été réalisé sur le même type de catalyseur (K-10 échangé). Contrairement à la première étude [82], on n'observe pas la formation des produits secondaires.

1.2.3.4. Matériaux silicatés mésoporeux:

Parmi les études réalisées sur les silicates mésoporeux, nous pouvons citer les travaux de Choudhary et al qui ont étudié la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence des Si-MCM-41 échangés avec des chlorures de métaux de transition [84]. Il a été montré que les performances catalytiques dépendent énormément de la nature du métal. Un classement d'activité a été établi pour la série de catalyseurs : $\text{FeCl}_3 > \text{InCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{ZnCl}_2$. De plus, l'influence du support sur les performances catalytiques a été bien mise en évidence dans d'autres travaux [85].

Par ailleurs, les travaux de Bachari et al ont montré que les solides mésoporeux Fe-HMS [86] SnHMS [87] et Cu-HMS [88] constituent de très bons catalyseurs pour la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle. Les chlorures de métaux de transition supportés par le SBA-15 [89] ainsi que le Fe_2O_3 supporté par ce même tamis moléculaire mésoporeux [90] présentent également de bonnes performances catalytiques pour cette réaction.

1.2.3.5. Zéolithes:

L'intérêt des zéolithes comme catalyseurs dans les réactions de Friedel-Crafts est apparu en 1966 dans un article de *Journal of Catalysis*, où Venuto et al ont effectué la synthèse d'éthyle benzène en faisant réagir l'éthylène sur le benzène en présence d'une zéolithe X modifiée [91].

L'idée des zéolithes comme catalyseur dans ces réactions vient du fait que ce sont des solides acides dont le conditionnement est facilement modifiable et de ce fait, elles peuvent être utilisées dans des processus en mode lit agité ou en lit fixe. De plus, les zéolithes sont sélectives, grâce à leurs contraintes de forme et de taille et dans les réactions, une petite quantité de ces catalyseurs est suffisante pour obtenir de très bons taux de conversion. Finalement, la zéolithe est facilement régénérable et utilisable durant plusieurs cycles.

De plus, les catalyseurs à base de zéolithe supportée peuvent présenter des avantages intéressants par rapport à leurs homologues massiques, à savoir, une meilleure accessibilité des réactifs aux sites actifs due à la bonne dispersion des cristaux de zéolithes à la surface du support, une meilleure évacuation des produits de réaction vers le milieu extérieur permettant de réduire d'une manière sensible la formation des composés carbonés qui peuvent boucher

l'accès aux sites actifs soit par condensation, soit par adsorption, et enfin, un meilleur contact réactifs-catalyseur en jouant sur le conditionnement macroscopique et la structure du catalyseur. Ceci permet d'une manière sensible de réduire les phénomènes de désactivation dus au coke sur le catalyseur.

Pour la réaction d'alkylation du benzène et du benzène substitué, par le chlorure de benzyle, la faujasite a été brevetée en 1987 [92] pour ses performances. Dans ces travaux, la réaction se fait sur le catalyseur maintenu en lit fixe ou en suspension, à une température de 130°C dans un réacteur ou plusieurs en cascade.

Des études menées par Choudhary et al. ont été réalisées sur différentes structures zéolithiques. Ils avaient noté que les propriétés catalytiques des ZSM-5 et des H-ZSM et de la H- β sont remarquablement améliorées lorsque l'aluminium est substitué au fer ou au gallium [93,94]. Par ailleurs, il a été constaté que les oxydes ou les chlorures d'indium et de gallium supportés par la zéolithe H β présentent de très bonnes performances catalytiques pour cette réaction [95]. Le même constat a été fait pour les oxydes de fer, de gallium, d'indium et de zinc supportés sur la zéolithe H-ZSM-5[96].

Références bibliographiques :

- [1]- C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, *J. Power Sources*, 36 (1991) 497.
- [2]- M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1007.
- [3]- B.Montanari, A.Vaccari, M.Gazzano, P.Kobner, H.Papp, J.Pasel, R.Dziembaj, W.Makowski, T.Lojewski, *Appl.Catal.B Environ*, 13 (1997) 205.
- [4]- M.J.Climent, A.Corma, S.Iborra, K.Epping, A.Velty, *J.Catal.* (2004) 316.
- [5]- M.Hesiquio Garduno, B.Zeifert, J.Salmones, R.Reza, *J.Metastable Nanocryst.Mater.*20-21 (2004) 257.
- [6]- M.Vucelic, W.Jones and G.D.Moggridge, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 803.
- [7]- F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [8]- B.M.Choudary, N.S.Chowdari, K.Jyothi, M.L.Kantam, *J.Am.Chem.Soc.*124 (2002) 5341.
- [9]-K.Motokura,D.Nishimura,K.Mori,T.Mizugaki, K.Ebitani, K.Kaneda, *J.Am.Chem.Soc.*126 (2004) 5662.
- [10]- M.C.Hermosín, I.Pavlovic, M.A.Ulibarri, J.Cornejo, *Water Res.*30 (1996) 171.
- [11]- N.D.Hutson, S.A.Speakman, E.A.Payzant, *Chem.Mater.*16 (2004) 4135.
- [12]- E.D.Dimotakis, T.J.Pinnavaia, *Inorg.Chem.*29 (1990) 2393.

- [13]- Y.W.You, H.T.Zhao, G.F.Vance, J.Mater.Chem.12 (2002) 907.
- [14]- S.H.Hwang, Y.S.Han, J.H.Choy, B.Kor.Chem.Soc.22 (2001) 1019.
- [15]- Z.L.Wang, E.B.Wang, L.Gao, L.Xu, J.Solid.State.Chem. 178 (2005) 736.
- [16]- A.Vaccari, Appl.Clay.Sci. 14 (1999) 161.
- [17]- César Jiménez-Sanchidrian, Manuel Mora, José Rafael Ruiz, Catal. Commun. 7 (2006) 1025.
- [18]- A.Van der Pol, B.L.Mojet, E.Van der Ven and E. de Boer, J.Phys.Chem.98 (1994) 50.
- [19]- W.Kagunya, P.Dutta and Z.Lei, Physica B234 (1997) 910.
- [20]- Ferry Winter, Vincent Koot, A.Jos Van Dillen, John W.Geus, Krijn P.de Jong, J. Catal., 236 (2005) 91.
- [21]- F.Trifiro, A.Vaccari, in: G.Alberti, T.Bein(Eds).Comprehensive Supramolecular Chemistry, vol.7, Pergamon Press, Oxford, 1996, P.251.
- [22]- Mónica Crivello, Celso Pérez, Julio Fernández, Griselda Eimer, Eduardo Herrero, Sandra Casuscelli, Enrique Rodríguez-Castellon, appl. Catal A: General 317 (2007) 11.
- [23]- Reichle, W.T. J.Catal. 94 (1985) 547.
- [24]- Shen, J.; Kobe, M.J.; Chen, Y.;Dumesic, J.A.Langmuir. 10 (1994) 3902.
- [25]- Tomczak, D.C.; Allen, J.L.; Poeppelmeier, K.R. J.Catal. 146 (1994) 155.
- [26]- Newman, S.P.and Jones, W, New J.Chem. (1998) 105.
- [27]- Akino Tsujimura, Miho Uchida, Akitsugn Okuwaki, Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 582.
- [28]- T.Sato, T.Wakabayashi and M.Shimada, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.25 (1986) 89.
- [29]- T.Sato, M.Tezuka, T.Endo and M.Shimada.React.Solids.3 (1987) 287.
- [30]- T.Sato, S.Onai, T.Yoshioka and A.Okuwaki, J.Chem.Tech.Biotech. 57 (1993) 137.
- [31]- Li, Z.; Giese, R.F.; Vanoss, C., J.Langmuir.10 (1994) 330.
- [32]- TS.Stanimirova, N.Petrova, I.Vergilov and G.Kirov, J.Mater.Sci.34 (1999) 4153.
- [33]- S.Martinez-Gallegos, H.Pfeiffer, E.Lima, M.Espinosa, P.Bosch, S.Bulbulian, Micropor and Mesopor Materials 94 (2006) 234.
- [34]- S. Miyata, Clays Clay Miner.31 (1983) 305.
- [35]- S.Vial, C.Forano, D.Shan, C.Mousty, H. Barhoumi, C. Martelet, N.Jaffrezic, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 387.
- [36]- A.Vaccari, Catal.Today. 41 (1998) 53.

- [37]- Piero Porta, Simone Morpurgo, *Appl. Clay Science* 10 (1995) 31.
- [38]- F.Malherbe, C.Forano, J.P.Besse, *Micropor.Mater.* 10 (1997) 67.
- [39]- F.Malherbe, C.Forano, J.P.Besse, *Micropor and Mesopor Materials* 67 (2004) 1.
- [40]- M.A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1603.
- [41]-M.A.Ulibarri, F.M.Labajos, *Inorg.Chem.* 33 (1994) 2592.
- [42]- S.Aisawa, Y Ohnuma, K.Hirose, S.Takahaski, H.Hirahara, E.Narita, *Appl.Clay.Sci.* 28 (2005) 137.
- [43]- D.Tichit, B.Coq, *Cattech* 7 (2003) 206.
- [44]- K.K.Rao, M.Gravelle, J.Sanchez-valente, F.Figueras, *J.Catal.* 173 (1998) 115.
- [45]- B.M.Choudary, M.L.Kantam, Ch.V.Reddy, K.K.Rao, F.Figueras, *J.Mol.Catal.A* 146 (1999) 279.
- [46]- Jaime S.Valente, Manuel S.Cantú, José G.H.Cortez, Ramón Montiel, Xim Bokhimi, and Esteban López-Salinas, *J.Phys.Chem.C*, 111(2) (2007) 642.
- [47]- R.Kalouskova, M.Novotna and Z.Vymazal, *Poly.Degrad.stab.* 85 (2004) 903.
- [48]- L.Van der Ven, M.L.M.Van Gemert, L.F.Batenburg, J.J.Keern, L.H.Gielgens, T.P.M.Koster and H.R.Fischer, *Appl.Clay.Sci.* 17 (2000) 25.
- [49]- J.Wang, A.G.Kalinichev, R.J.Kirkpatrick and X.Hou, *Chem.Mater.* 13 (2001) 145.
- [50]- B.Hepburn and B.Goldlust, *Wo Patent* 2004-US5170 (2004).
- [51]- J.L.Fabregas and J.Cucala, *Int.J.Pharm.* 52 (1989) 173.
- [52]- E.Álvarez-ayuso and H.W.Nugteren, *Water Res.* 39 (2005) 2535.
- [53]- N.K.lazaridis, *Water, Air, Soil pollut.* 146 (2003) 127.
- [54]- N.K.Lazaridis, T.A.Pandi and K.A.Matis, *Ind. Eng. Chem.Res.* 43 (2004) 2209.
- [55]- Y.Ding and E. Alpay, *Chem.Eng.Sci.* 55 (2000) 3461.
- [56]- Z.Yong and A.E.Rodrigues, *Energy. Convers. Manage.* 43 (2002) 1865.
- [57]- J.C.A.A.Roelofs, A.J.Van Dillen and K.P.de Jong, *Catal.Today.* 60 (2000) 297.
- [58]- D.Tichit, M.H.Lhouty, A.Guida, B.Chiche, F.Figueras, A.Auroux, D.Bartalini and E.Garrone, *J.Catal.* 151 (1995) 50.
- [59]- M.J.Climent, A.Corma, S.Iborra and A.Velty, *Green Chem.* 4 (2002) 474.
- [60]- M.L.Kantam, B.M.Choudary, Ch.V.Reddy, K.K.Rao and F.Figueras, *Chem. Commun.* 9 (1998) 1033.
- [61]- B.F.Sels, D.E.de Vos and P.A.Jacobs, *Catal.Rev.Sci.Eng.* 43 (2001) 443.
- [62]- Y.Z.Chem, B.J.Liaw, H.R.Tan and K.L.Shen, *Appl.Catal.A* 169 (1998) 207.

- [63]- B.M.Choudary, S.Madhi, N.S.Chowdari, M.L.Kantam et B.Scree. Dhar, J.Am.Chem.Soc. 124 (2002) 14127.
- [64]- A.Mastalir and Z.Kiraly, J.Catal. 220 (2003) 372.
- [65]- A.E.Palomares, J.G.Prato, F.Marquez and A.Corma, Appl.Catal.B: Environ.41 (2003) 3.
- [66]- Vaccari. A., Chem. Ind. Milan 74 (1992) 174.
- [67]- Daniel Carriazo, Cristina Martin, Vicente Rives, Angela Popescu, Bogdan Cojocaru, Juliana Mandache, Vasile I. Parvulescu, Micro. and Meso. Materials 95 (2006) 39.
- [68]- Vinod H.Jadhav, Deepa K.Dumbre, Vilas B.Phapale, Hanumant B.Borate, Radhika D.Wakharkar, Catal. Com. 8 (2007) 65.
- [69]- Mónica Crivello, Celso Pérez, Julio Fernandez, Griselda Eimer, Eduardo Herrero, Sandra Casuscelli, Enrique Rodríguez-Castellon, Appl. Catal A: General 317 (2007) 11.
- [70]- Carlo Carlini, Mario Marchionna, Marilena Noviello, Anna Maria Raspolli Galletti, Glauco Sbtana, Francesco Basile, Angelo Vaccari, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 232 (2005) 13.
- [71]- Piotr Kuśtrowski, Alicja Rafalska-Lasocha, Dorota Majda, Dominika Tomaszewska, Roman Dziembaj, Solid state Ionics 141-142 (2001) 237.
- [72]- Hillary A. Prescott, Zhi-Jian Li, Erhard Kemnitz, Annette Trunschke, Jens Deutsch, Heiner Lieske, Aline Auroux, J.Catal 234 (2005) 119.
- [73]- Piotr Kuśtrowski, Lucjan Chmielarz, Alicja rafalska-Losocha, Barbara Dudek, Agnieszka Pattek-Janczyk, Roman Dziembaj, Catal. Com. 7 (2006) 1047.
- [74]- S.Abello, F.Medina, D.Tichit, J.pérez-Ramirez, J.E.Sueiras, P.Selagre, Y.Cesteros, Appl. Catal. B: Environmental 70 (2007) 577.
- [75]- G.A. Olah, Friedel–Crafts and Related Reactions, Wiley–Interscience, New York, 1963.
- [76]- G.A. Olah, Friedel–Crafts Chemistry, Wiley, New York, 1973.
- [77]- T.W. Bastock, J.H. Clark, Speciality Chemicals, Elsevier, London, 1991.
- [78]- B.M. Khadilkar, S.D. Borkar, Chem. Technol. Biotechnol. 71 (1998) 209.
- [79]- R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervennal, Eur. Pat. Appl. EP 0442 986 (1991) to Atochem S.A
- [80]- J.H. Clark, S.R. Cullen, S.J. Barlow, T.W. Bastock, J. Chem. Soc. Perkin Trans. (1994) 1117.
- [81]- J. Cao, N. He, C. Li, J. Dong, Q. Xu, Mesopor. Mol. Sieves 117 (1998) 461.
- [82]- P.Laszlo et A. Mathy, Helv, Chim. Acta, 70 (1987) 577

- [83]- Brown, Barlow, Mc Quarrie, Clark, Kybett, Contract Chemicals-08-04-1990: EP352878.
- [84]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 180 (2002) 267.
- [85]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, A.S. Mamman, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 65.
- [86]- K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaichouba, O. Cherifi, F. Figueras, *J.Catal.* 221 (2004) 55.
- [87]- K. Bachari, O. Cherifi, *Appl. Catal A: General.* 319 (2007) 259
- [88]- K. Bachari, O. Cherifi, *Catal. Commun.* 7 (2006) 926
- [89]- K. Bachari, O. Cherifi, *J. Mol. Catal A: Chem* 260 (2006) 19
- [90]- T. Cseri, S. Bekassy, S. Rizner, F. Figueras, *J. Mol. Catal A : Chem.* 98 (1995) 101
- [91]- P.B. Venuto, L.A.Hamilton, P.S. Landis, J.J. Wise, *J. Catal.*, 4, (1966) 81
- [92]- A. Ponloglio, S. Nebel, G. Niederjaufner, Caffaro SPA Societa Per Ind Chemica Ed Electrochemica-21-03-1984 : EP 2543133.
- [93]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, A.S. Mamman, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 65.
- [94]- V.R. Choudhary , S.K. Jana, B.P. Kiran, *Catalysis Letters* 59 (1999) 217
- [95]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, N.S. Patil, S.K. Bhargava, *Micropor. Mesopor Mater.* 57 (2003) 21
- [96]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, *Appl. Catal A: General* 224 (2002) 51.



CHAPITRE II:
PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

II.1 PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS:

II.1.1. Introduction:

Les propriétés spécifiques d'un catalyseur, entraînant sa stabilité, dépendent de la méthode de préparation de ce catalyseur. Cependant, plusieurs méthodes de préparation pour les catalyseurs hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ont été élaborées. Les protocoles de préparation des hydroxydes doubles lamellaires synthétiques s'apparentent aux méthodes dites de « chimie douce », telles que la méthode d'imprégnation, sol-gel et la méthode de coprécipitation.

Dans ce chapitre, nous présenterons, la méthode de préparation utilisée pour la synthèse de nos solides à base de métaux de transition.

Nous exposerons aussi les résultats des caractérisations par analyse physico-chimique effectuées sur nos échantillons, à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD et ATG), l'analyse chimique élémentaire, l'analyse texturale (les mesures de surface par la méthode BET et la porosimétrie au mercure), et la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

II.1.2. Préparation des catalyseurs:

Dans ce travail, nous avons préparé trois solides à base de métaux de transition par la méthode de co-précipitation:

- ❖ Mg-Fe-HDL avec un rapport molaire Mg/Fe=2;
- ❖ Mg-Cr-HDL avec un rapport molaire Mg/Cr=2;
- ❖ Mg-Al-HDL avec un rapport molaire Mg/Al=2.

L'appareillage utilisé à cet effet est représenté sur la figure 1.

II.1.2.1. Préparation des solides Mg-M-HDL (M = Fe, Cr, Al):

Les solides Mg-M-HDL (M = Fe, Cr, Al) ont été préparés par la méthode de coprécipitation à pH constant [1], qui consiste à mélanger deux solutions (figure 2). Une solution (A) contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent : Mg (II) (NO₃)₂.6H₂O et de sels de nitrates d'un métal trivalent : M(III) (NO₃)₃.9H₂O (M= Fe, Cr, Al), définie par un rapport molaire Mg (II)/M(III) égal à 2, dissous dans 50 ml d'eau bidistillée. Une autre solution (B) qui

contient un mélange de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium (NaOH) dissous dans 50 ml d'eau bidistillée. Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique ($\text{pH}=10$). L'addition s'effectue à température ambiante sous forte agitation mécanique. Le mélange est ensuite porté à reflux à 60°C pendant 15 h afin de permettre la croissance des cristaux. Après retour à la température ambiante, le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau bidistillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide (NO_3^- , Na^+ , etc.). Le solide, noté HDL, est séché à l'étuve à 70°C pendant une nuit, puis broyé.

Lors de la deuxième étape de la préparation, le solide obtenu est calciné à différentes températures, à savoir, 200, 600 et 800°C . La calcination a été effectuée dans un four avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tableau-II.1: Les produits utilisés dans la solution A

Nom de sels	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de magnésium	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac	99,0	10
Nitrates de fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Panreac	98,0	7,878
Nitrates de chrome	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Analyticals	99,8	7,803
Nitrates d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,0	7,315

Tableau-II.2: Les produits utilisés dans la solution B

Nom	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)	Masse (g)
Carbonates de sodium	Na_2CO_3	Merck	99,5	5,8
Hydroxydes de sodium	NaOH	Panreac	98,0	1,7



Figure-1: Montage de synthèse des solides Mg-M-HDL (M = Fe, Cr, Al) .

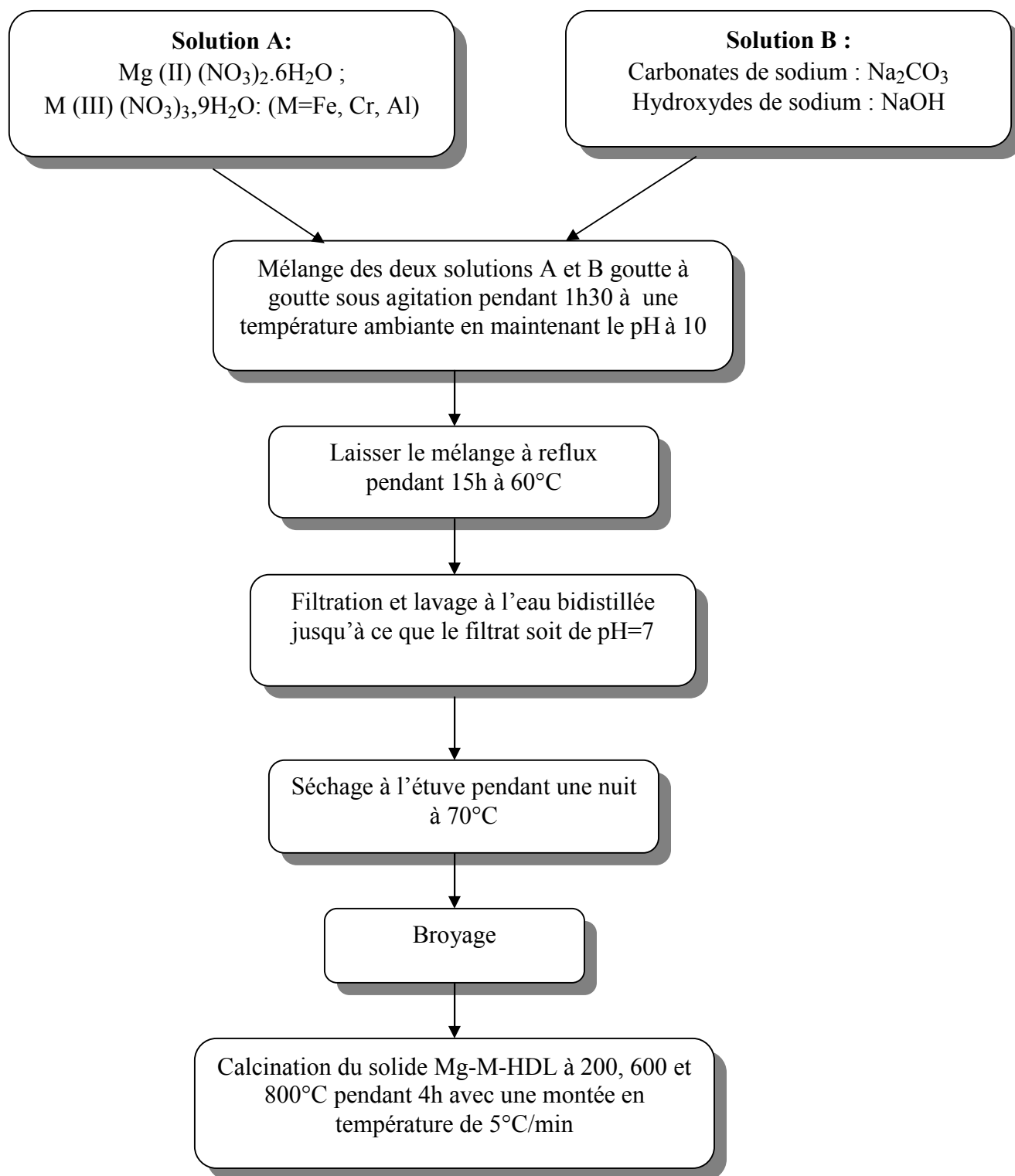


Figure-2: Etapes de préparation du catalyseur Mg-M-HDL par coprécipitation.

II.1.3. CARACTERISATIONS PHYSICO-CIMIQUES DES CATLYSEURS:

Nous avons pu mettre en œuvre différentes méthodes physico-chimiques pour caractériser nos échantillons calcinés et non calcinés. Ces techniques sont les suivantes : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD et ATG), l'analyse chimique élémentaire, l'analyse texturale (les mesures de surface par la méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER) plus la porosimétrie au mercure) et la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

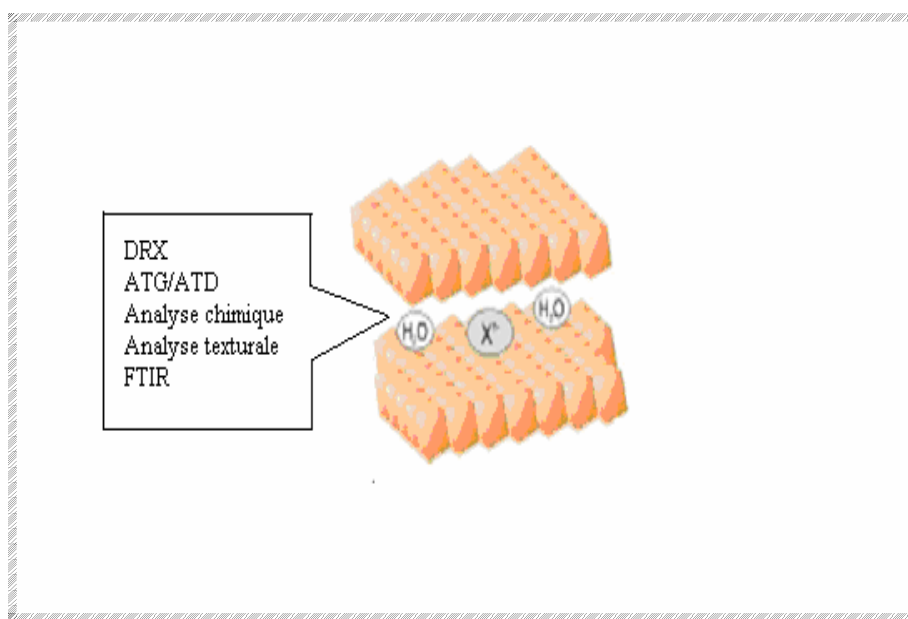


Figure-3: Techniques de caractérisation de l'hydrotalcite.

II.1.3.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX):

II.1.3.1.1. Résultats et discussion :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

Le principe est basé sur la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = k\lambda \text{ avec } \lambda = \text{longueur d'onde des rayons X incidents}$$

d = distance entre plans réticulaires

θ = angle d'incidence du faisceau de rayons X.

II.1.3.1.1.1. Les échantillons non calcinés:

Nous présentons les résultats et les diffractogrammes de poudres des différentes hydrotalcites (tableau-II.3 et figures 4, 5 et 6). Les spectres sont enregistrés au moyen d'un goniomètre de poudre automatique vertical Philips X' PERT et sont exploités avec le logiciel EVA Diffract-AT (Siemens Socabim).

Tableau-II.3: distances interréticulaires (003), (110) et paramètres de maille c et a correspondants aux hydrotalcites.

Echantillon	$d_{(003)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	c (Å)	a (Å)
Mg-Fe-HDLnc	7,808	1,553	23,42	3,106
Mg-Cr-HDLnc	7,638	1,542	22,91	3,084
Mg-Al-HDLnc	7,791	1,528	23,37	3,056

La structure de l'hydrotalcite pour les solides non calciné à savoir : Mg-Fe-HDLnc, Mg-Cr-HDLnc et Mg-Al-HDLnc a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes de RX (figure-4, 5 et 6) montrent des spectres caractéristiques de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (006) rencontrées dans les composés à structure lamellaire [6].

Cette dernière cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace: R3m) ou rhomboédrique. On utilise souvent pour décrire ce mode de réseau une maille triple dont les axes sont définis comme dans le système hexagonal. La forme des cristaux naturels peut-être le rhomboèdre, mais le calcul des distances interréticulaires est plus simple avec les axes hexagonaux.

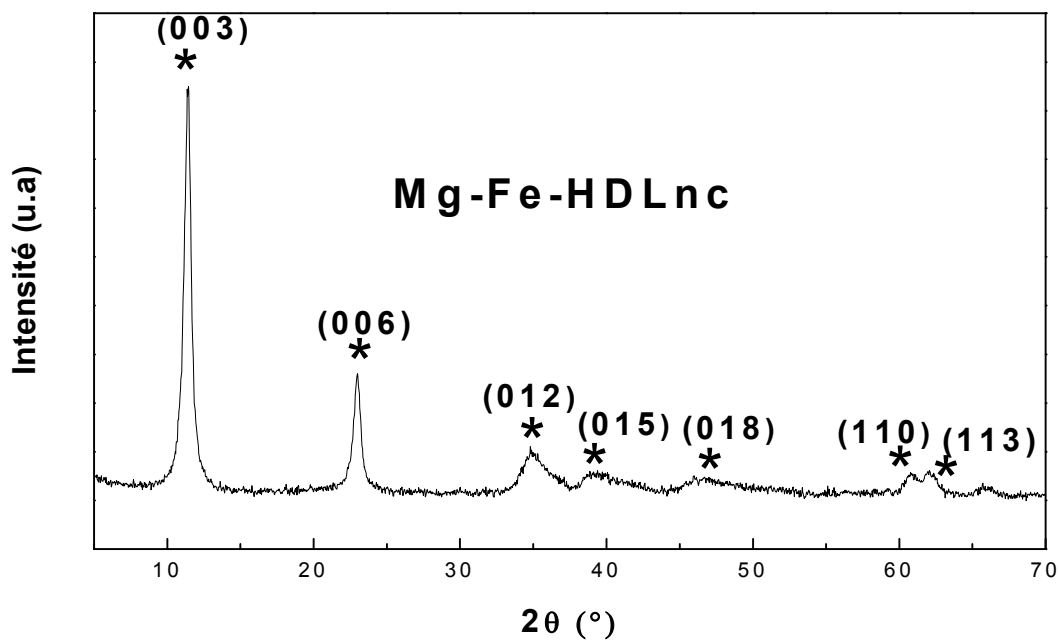


Figure-4: Spectre DRX du solide Mg-Fe-HDL non calciné, (*) : HDL pure.

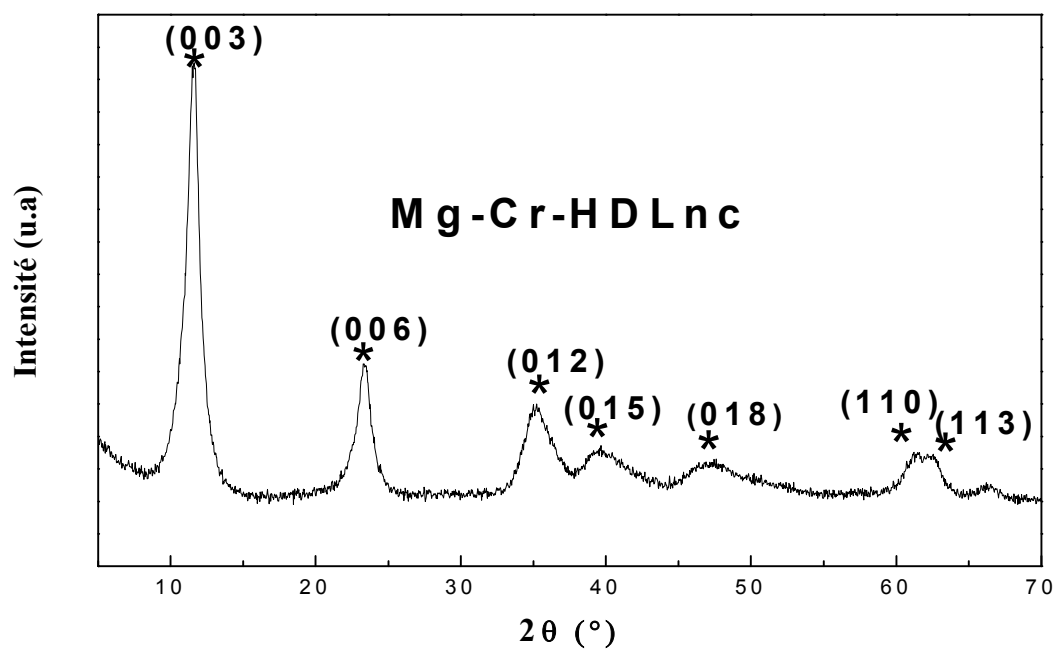


Figure-5: Spectre DRX du solide Mg-Cr-HDL non calciné, (*) : HDL pure.

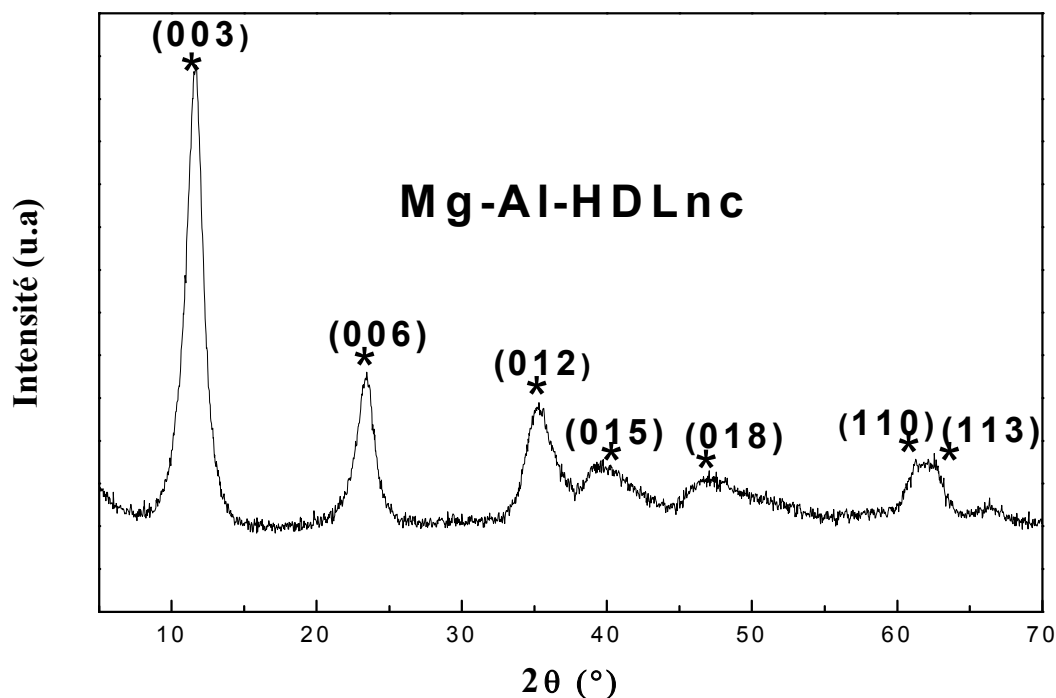


Figure-6: Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné, (*) : HDL pure.

Il ne s'agit absolument pas d'un autre mode de réseau mais d'un nouveau choix des axes. Donc les distances interréticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres **a** et **c** de ces différents composés par les expressions suivantes : $a = 2d_{(110)}$ et $c = 3d_{(003)}$, ces valeurs sont rapportées dans le tableau-II.3.

Le paramètre **c** dépend de la nature de l'anion et de sa teneur, de la valeur de **x**, et pour certains anions du degré d'hydratation.

En effet, d'après nos trois spectres, nous constatons deux types de pics basaux importants permettent l'identification de la structure hydrotalcite. Ces pics sont effectivement retrouvés sur les spectres de nos solides:

- Des pics intenses, aigus et symétriques : (003), (006), (110) et (113).
- Des pics larges asymétriques : (012), (015) et (018)

La distance interréticulaire de la raie (003) correspond à l'espace interfeuille, alors que la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [1, 7, 8].

II.1.3.2.1.2. Les échantillons calcinés:

La calcination des hydroxydes doubles lamellaires mène à la formation de mélange d'oxydes homogène caractérisé par des cristaux de très petite taille [2].

La décomposition thermique des composés les plus habituels, contenant l'anion de carbonate, implique la déshydratation, la déshydroxylation et la décarboxylation successives. Pendant ce processus, une série de métaphases est formée, chacune d'elles avec la structure et le comportement spécifiques dans la réhydratation [9].

La décomposition thermique de l'hydrotalcite peut être décrite comme mécanisme en deux étapes. Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air jusqu'à 500°C, elle est transformée en oxyde de Mg-M avec (M= Fe, Cr, Al). Dans ce cas, l'hydrotalcite peut être reconstruite par hydratation simple grâce à l'effet mémoire. Aux températures supérieures à 500°C, l'hydrotalcite commence à produire l'oxyde de magnésium, MgO et la spinelle MgM_2O_4 avec (M= Fe, Cr, Al). Si l'hydrotalcite est thermiquement traitée aux températures supérieures à 800°C, l'hydrotalcite ne peut être reconstruite plus, quand le composé principal s'avère être une spinelle [10].

En effet, après la calcination de notre solide Mg-Fe-HDL à 200°C, la structure d'hydrotalcite est maintenue mais les pics de DRX sont élargis. Cependant, après calcination à 600°C, la structure d'hydrotalcite est détruite avec la formation d'oxydes métalliques (MgO et Fe_2O_3). Après calcination à 800°C, trois phases distincts, MgO, Fe_2O_3 et $MgFe_2O_4$ (spinelle) sont formées (figure-7).

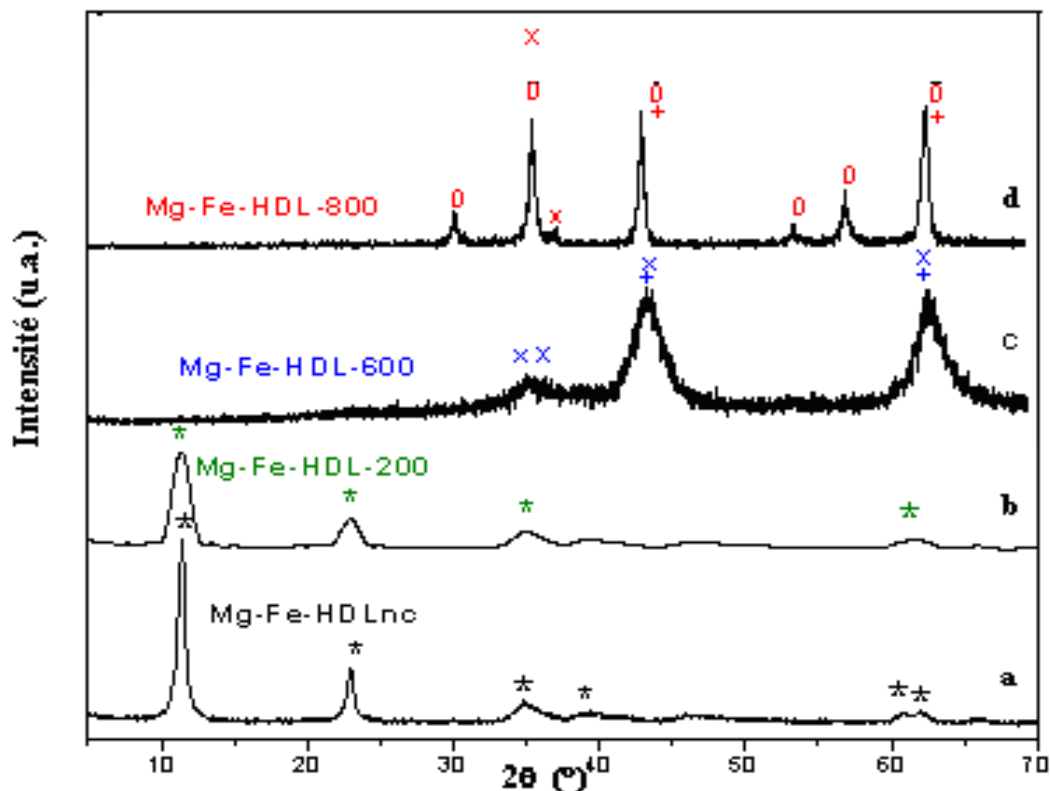


Figure-7: Spectres DRX de : (a) Mg-Fe-HDLnc, (b) Mg-Fe-HDL-200, (c) Mg-Fe- HDL-600, (d) Mg-Fe-HDL-800, (*) HDL pure, (+) MgO, (x) Fe_2O_3 , (o) MgFe_2O_4 .

II.1.3.2. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD) ET THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG):

II.1.3.2.1. Introduction:

L'analyse thermique différentielle (ATD) couplée avec l'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique qui permet de mesurer la différence de température et la perte de poids entre une substance donnée et un matériau de référence, soumis aux mêmes traitements thermiques. L'avantage de cette technique est sa sensibilité, toutes les variations d'enthalpie sont clairement observables, et chaque substance donne une courbe caractéristique. Elle est utilisée pour étudier les transformations de phases. L'un des objectifs de l'analyse thermique est de connaître le comportement des solides pendant le processus de décomposition.

Une masse d'environ 30 mg a été employée pour les essais, avec une montée en température de 5K/min, sous une atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation de certains cations.

L'appareil utilisé est un SETARAM TG DTA 92, il est automatisé et relié à un micro-ordinateur qui pilote la mesure et traite les résultats.

II.1.3.2.2. Résultats et discussion:

Les résultats sont consignés dans le tableau-II.4, où sont rapportées les positions du pic à haute température et la perte de masse correspondante à chaque solide.

Tableau-II.4: Positions des pics et leur perte de masse à basse et haute température pour les solides Mg-Fe-HDLnc, Mg-Cr-HDLnc et Mg-Al-HDLnc.

Echantillons	Température de Perte d'eau (K)	% de perte massique à basse température	Température de Décarbonatation (K)	% de perte massique à haute température
Mg-Fe-HDLnc	373-473	15,67	673	23,18
Mg-Cr-HDLnc	373-473	15,99	673	22,45
Mg-Al-HDLnc	423- 513	16,05	713	27,14

Les courbes ATG /ATD pour les solides Mg-Al-HDLnc, Mg-Cr-HDLnc et Mg-Fe-HDLnc sont représentées sur les figures-8, 9 et 10 respectivement.

D'après ces résultats, nous constatons que la décomposition de nos solides a lieu selon différents processus endothermiques, caractérisés par deux transitions, la première à basse température (au-dessous de 473K) correspondant à la perte d'eau d'hydratation et au début de la déshydroxylation sans perte de la structure. La deuxième entre 673 et 713K correspond à la déshydroxylation totale et la décomposition des carbonates en CO₂ [11,12]. En effet, ces processus sont réversibles tant que la température ne dépasse pas 873K, et dépendent qualitativement et quantitativement de plusieurs facteurs, tels que : la nature des métaux et le rapport M^{2+}/M^{3+} , le type d'anions, l'atmosphère de traitement thermique, car certains éléments sont oxydables. En outre, il faut noter que tous nos solides montrent un premier pic (à basse température) endothermique très élargi avec deux maxima à différentes températures, dans lequel est plus facile de distinguer les types d'eau présente dans le solide, comme l'ont établi De Roy et al [6] : le premier (373K) correspond à l'eau hors réseau et l'autre (473K) à l'eau structurale.

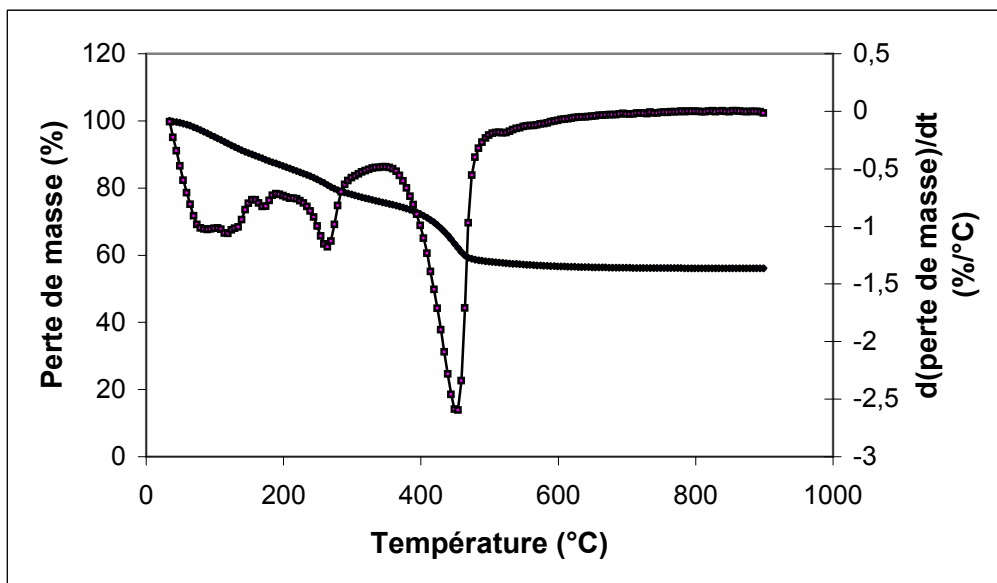


Figure-8: Thermogramme de Mg-Al-HDLnc

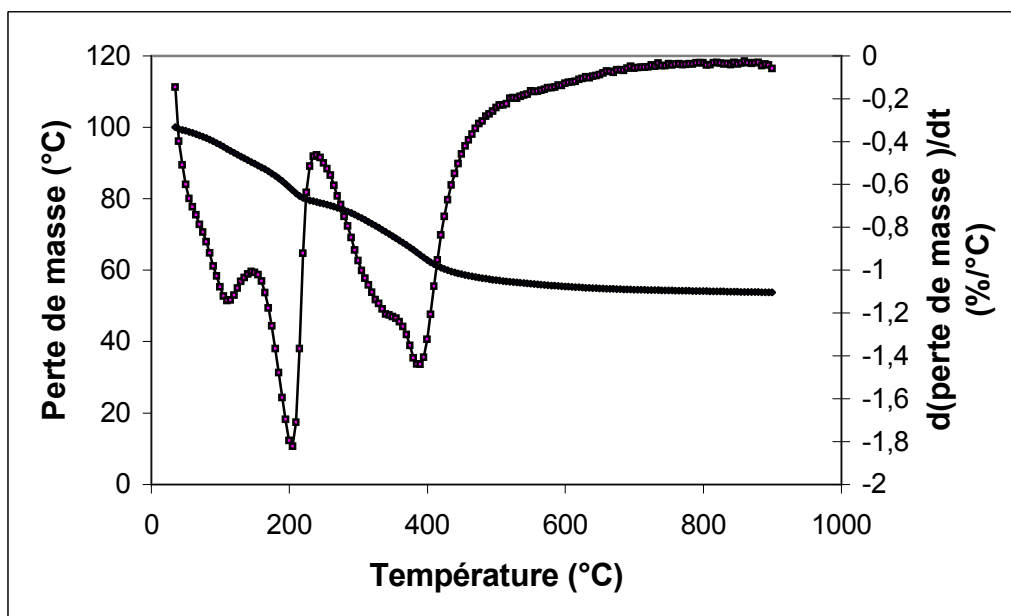


Figure-9: Thermogramme Mg-Cr-HDLnc

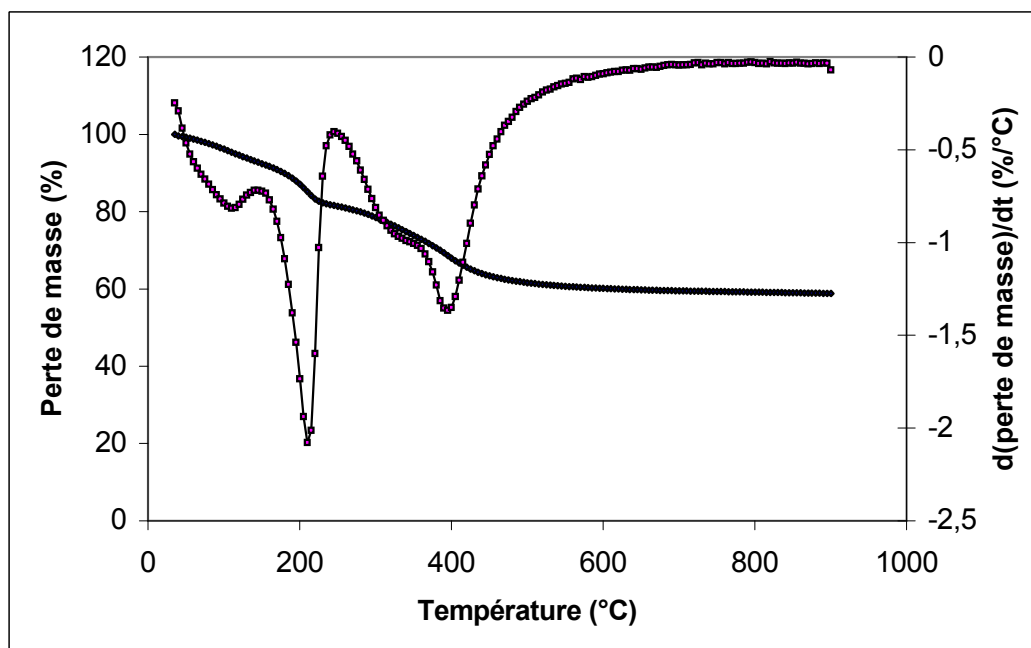


Figure-10: Thermogramme Mg-Fe-HDLnc

II.1.3.3. ANALYSE CHIMIQUE ET FORMULES DEVELOPPEES:

II.1.3.3.1. Introduction:

Dans la plupart des cas, la composition chimique du produit final s'écarte de celle de la solution. Pour cette raison, nous avons utilisé les méthodes d'adsorption (SSA) (réalisé sur un appareil Perkin Elmer M11100) et celle d'émission atomique dans le plasma (ICP). Expérimentalement, 100mg d'échantillon sont attaqués avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique jusqu'à « grasse goutte ». La solution est ensuite évaporée puis on effectue une reprise par l'acide chlorhydrique dilué. La solution obtenue est chauffée à l'aide d'un plasma. On mesure alors l'intensité émise (caractéristique de l'élément à doser) de la vapeur atomique produite. Les résultats obtenus avec cette méthode et ceux obtenus par les analyses thermiques vont nous permettre d'exprimer les formules développées de nos solides.

II.1.3.3.2. Résultats et discussion:

Les formules développées des catalyseurs obtenues à partir des analyses chimiques sont rassemblées dans le tableau-II.5.

Tableau-II.5: Formules développées des hydrotalcites, obtenues à partir des analyses chimiques et thermiques.

Echantillon	Formules développées	Rapport M(II)/M(III)	X
Mg-Fe-HDLnc	$Mg_{0,670}Fe_{0,330} (OH)_2 (CO_3)_{0,165,0,80} H_2O$	2,03	0,33
Mg-Cr-HDLnc	$Mg_{0,615}Cr_{0,305} (OH)_2 (CO_3)_{0,173,0,84} H_2O$	2,02	0,305
Mg-Al-HDLnc	$Mg_{0,530}Al_{0,270} (OH)_2 (CO_3)_{0,135,0,71} H_2O$	1,96	0,27

En prenant la formule générale des hydrotalcites $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} (A^{n-}_{x/n})^{x-}$, m H_2O , à partir des données des analyses chimiques, et tenant en compte la perte d'eau des échantillons déterminée dans la section précédente, nous avons obtenu les formules développées résumées dans le tableau-II.5. Nous constatons d'après les résultats de ce tableau qu'effectivement c'est les mêmes formules que celle de l'hydrotalcite en général.

En effet, Les rapports molaires M^{2+} / M^{3+} des hydrotalcites déterminés à partir des résultats de l'analyse chimique, sont en bon accord avec ceux calculés compte tenu des concentrations initiales en sels (rapport théorique $M^{2+} / M^{3+} = 2$). D'autre part, les valeurs de x obtenues sont comprises entre 0,27 et 0,33 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite et qui est définie par le rapport de $M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$, ceci a été démontré dans la littérature par plusieurs auteurs [2-5].

II.1.3.4. TECHNIQUE BRUNAUER, EMMET ET TELLER (BET) ET POROSIMETRIE AU MERCURE:

II.1.3.4.1. Introduction:

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est-à-dire l'existence fréquente de lacunes, pores ou cavités. La texture d'un solide est définie par : sa structure spécifique, son volume poreux total, la forme de ses pores et la distribution des rayons de ses pores. La connaissance des propriétés texturales d'un catalyseur a, dans la pratique, une grande importance, car la taille des particules et leur porosité ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites catalytiques.

L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des catalyseurs repose sur quelques techniques de base. L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et la porosimétrie au mercure sont certainement les deux méthodes les plus importantes. Nous avons effectué les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote dans un appareil automatique

de mesures Type Coultronics. Ces mesures ont été réalisées sur les échantillons placés sous forme de lit mince dans un four vertical balayé par un courant d'azote de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. La vitesse de montée en température est de $10\text{K}/\text{min}$. La durée des paliers de calcination a été de 5 heures.

II.1.3.4.2. Résultats et discussion:

D'après Brunauer, Deming L., Deming W. et Teller [1], les isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide appartiennent à cinq types principaux numérotés de I à V. Tous nos solides présentent une isotherme du type IV (Figure-11). Les isothermes de type IV présentent un palier au voisinage de la saturation et correspondent à des solides dont les pores possèdent des diamètres compris entre 25 et 500\AA .

Le phénomène d'hystérésis d'adsorption-désorption est toujours observé pour ce type d'isotherme. Une classification de boucles d'hystérésis a été proposée par Boer [13]. L'isotherme ici possède une hystérésis du type B, essentiellement liée aux pores dits « en fente », c'est à-dire ceux qui sont constitués par la superposition de plaquettes cristallines parallèles entre elles mais séparées par de très petites particules ou des défauts d'empilement. Ce type d'hystérésis très répandu, peut être également lié à des pores de très grand diamètre terminés par une ouverture très étroite.

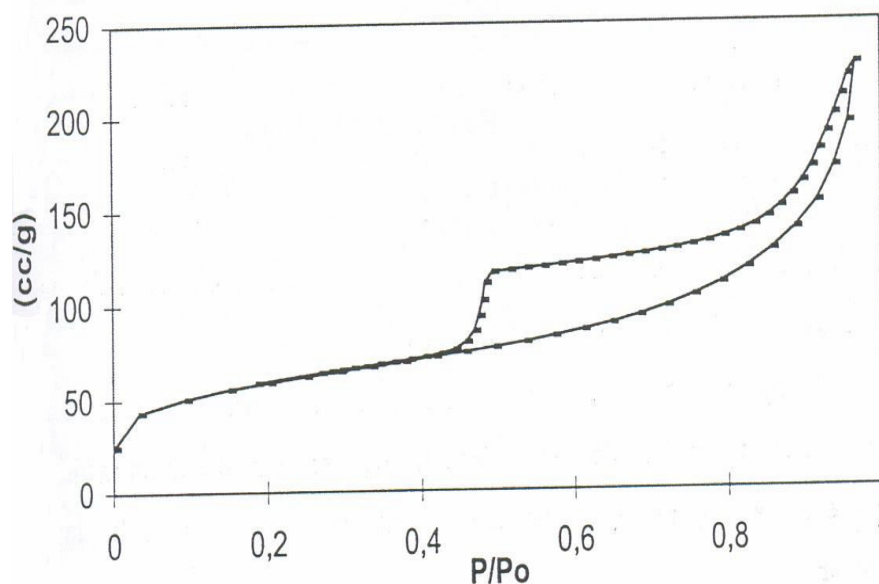


Figure-11: Isotherme d'adsorption-désorption de Mg-Fe-HDL calciné à 200°C

Dans le tableau-II.6 sont rassemblées les aires spécifiques déterminées par la méthode BET, la distribution des rayons des pores et le volume total de pores des hydrotalcites calcinés.

Tableau-II.6: Résultats d'analyses texturales des hydrotalcites calcinés à 200°C.

Echantillon	Air BET (m ² /g)	Rayon de pore (nm)	Volume total de Pore (cm ³ /g)
Mg-Fe-HDL-200	171	5-10	0,362
Mg-Cr-HDL-200	228	2-12	0,535
Mg-Al-HDL-200	234	12	0,564

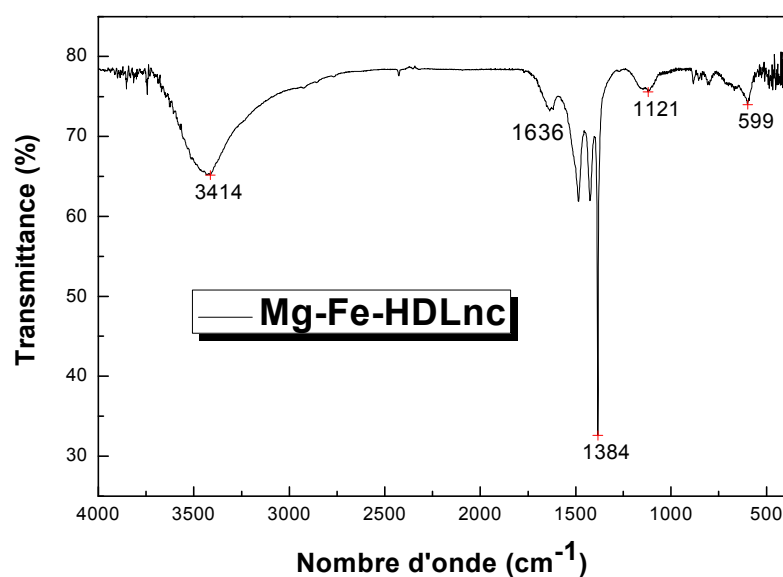
En effet, d'après ces résultats, nous constatons que nos trois solides présentent de grandes surfaces spécifiques comprises entre (100-300m²/g), qui est en bon accord avec la littérature [14]. Par ailleurs, la distribution des rayons des pores est comprise entre : 2 nm < d < 50nm pour les trois solides. Ce qui confirme que ces solides sont des matériaux mésoporeux.

II.1.3.5. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR):

II.1.3.5.1. Résultats et discussion :

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs, comme elle peut permettre la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

Dans cette étude, les spectres infra rouges ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm⁻¹ sur un appareil de type « PerkinElmer ».

**Figure-12:** Spectre infrarouge du solide Mg-Fe-HDL non calciné.

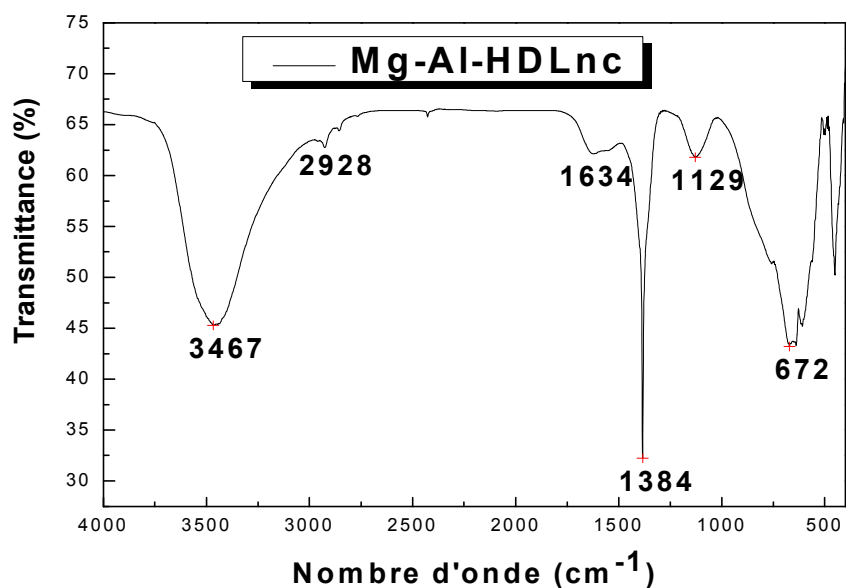


Figure-13: Spectre infrarouge du solide Mg-Al-HDL non calciné.

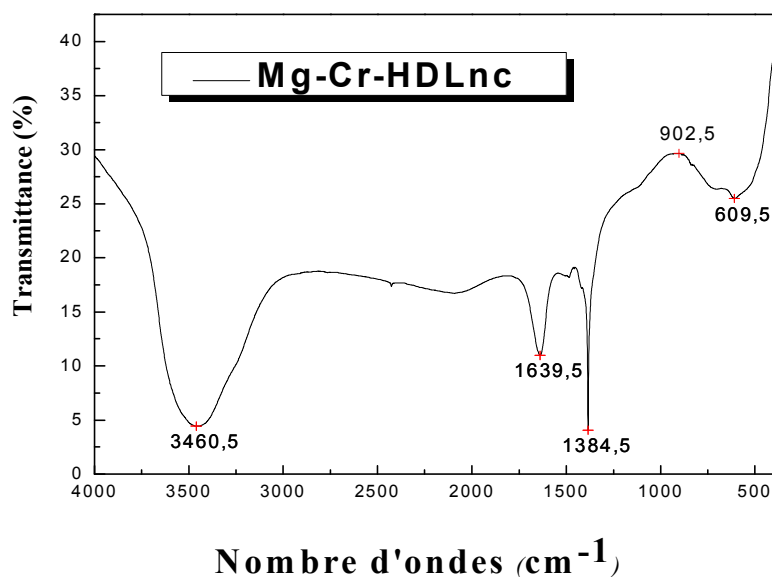


Figure-14: Spectre infrarouge du solide Mg-Cr-HDL non calciné.

Les spectres infra rouge montrés sur les figures 12, 13 et 14 pour nos échantillons, sont typiques des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) et sont bien conformes aux résultats rapportés pour les hydrotalcites [7, 8, 15]. Nous constatons que ces spectres révèlent le même type de bandes de vibration.

- Une large bande observée entre 3400-3470 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydroxydes (OH) présents dans les couches et aux molécules d'eau intercalées et / ou adsorbées.
- Une petite bande observée au voisinage de 3000 cm^{-1} est attribuée aux liens d'hydrogène qui relient les anions et les carbonates dispersés dans la région interlamellaire [16].
- Une bande de vibration au voisinage de 1630-1640 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées HOH (δ_{HOH}).
- Une bande observée à 1384-1385 cm^{-1} qui présente un pic pointu, est attribuée aux anions carbonates interlamellaires (CO_3^{2-}).
- Une bande au voisinage de 1000-1129 cm^{-1} pourrait être due aux nitrates monodentates.
- Les bandes restantes en dessous de 1000 cm^{-1} (600-680 cm^{-1}) sont dues aux vibrations de l'oxygène entre les deux métaux (Mg-O-M) qui sont caractéristiques de la structure double lamellaire [8].

II.1.4. CONCLUSION:

- Nous avons synthétisé des catalyseurs de type hydrotalcite par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=10).
- Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse, à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques (ATD et ATG), l'analyse chimique élémentaire, l'analyse texturale (les mesures de surface par la méthode BET et la porosimétrie au mercure), et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- La technique de diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme la structure de l'hydrotalcite. Les diffractogrammes de RX montrent le spectre caractéristique de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (006) rencontrées dans les composés à structure lamellaire.
- Pour l'échantillon calciné (Mg-Fe-HDL calciné), la diffraction des rayons X montre que la structure de l'hydrotalcite est maintenue à 200°C mais les pics de DRX sont élargis. Cependant, la structure disparaît au delà de 400°C. Après calcination à 600°C, la diffraction des rayons X montre la formation de deux types d'oxydes métalliques, MgO

et Fe_2O_3 , et à 800°C , la formation de trois types d'oxydes métalliques, MgO , Fe_2O_3 et MgFe_2O_4 (phase spinelle).

- L'analyse thermique montre que la décomposition de nos solides, est caractérisée par deux transitions, la première à basse température correspond à la perte d'eau d'hydratation et au début de la déshydroxylation sans perte de la structure. La deuxième correspond à la déshydroxylation totale et la décomposition des carbonates en CO_2 .
- L'analyse chimique par absorption atomique, nous a permis de confirmer le rapport molaire M(II)/M(III) qui est égale à 2. La valeur trouvée est très proche à celle de la valeur théorique.
- La technique BET, montre une grande surface spécifique pour ces solides, et la distribution des rayons des pores confirme que ces solides sont des matériaux mésoporeux.
- L'analyse par spectroscopie infra rouge confirme l'obtention des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite.

Références bibliographiques:

- [1]- Reichle, W.T. J.Catal. 94 (1985) 547.
- [2]- F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, Catal. Today, 11 (1991) 173.
- [3]- F.Trifiro, A.Vaccari, in: G.Alberti, T.Bein (Eds).Comprehensive Supramolecular Chemistry, vol.7, Pergamon Press, Oxford, 1996, P.251
- [4]- Mónica Crivello, Celso Pérez, Julio Fernández, Griselda Eimer, Eduardo Herrero, Sandra Casuscelli, Enrique Rodríguez-Castellon, appl. Catal. A: Gen 317 (2007) 11.
- [5]- S. Miyata, Clays Clay Miner.31 (1983) 305.
- [6]- De. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, « Synthesis of microporous materials » (Ocelli M.L.Robson H. Eds) vol. 2, p.108, Van Nostrand Reinhold New-York, 1992.
- [7]- Odair P. Ferreira, Oswaldo L. Alves, Daniel X. Gouveia, Antonio G. Souza Filho, José A.C. de Paiva, and Josué Mendes Filho, Journal of Solide State Chemistry 177 (2004) 3058.
- [8]- J.Das, D.Das, G.P.Dash, and K.M.Parida, Journal of Colloid and Interface Science 251, (2002) 26.
- [9]- TS.Stanimirova, N.Petrova, I.Vergilov and G.Kirov, J.Mater.Sci.34 (1999) 4153.
- [10]- S.Martinez-Gallegos, H.Pfeiffer, E.Lima, M.Espinosa, P.Bosch, S.Bulbulian, Micropor and Mesopor. Materials 94 (2006) 234.
- [11]- W.T. Reichle, S.L.Kang, D.S. Evenhardt, J. Catal., 101 (1986).352.

[12]- S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, JACS, 62 (1940) 1723.

[13]- J.H. Boer “The shapes of capillaries“p.68 dans” The structure and properties of porous materials” edité par D.H. Everett, Butterworths, London, 1958.

[14]- A.Vaccari, Catal.Today, 41 (1998) 53.

[15]- J.M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V.Rives, J.Mater. Chem. 8 (1998) 2507.

[16]- F.M. Labajos, V.Rives, M.A. Ulibarri, J.Mater.Sci. 27 (1992) 1546.

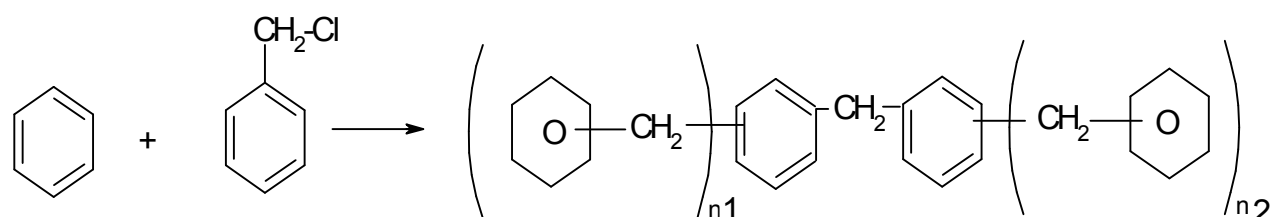


**CHAPITRE III:
TESTS CATALYTIQUES**

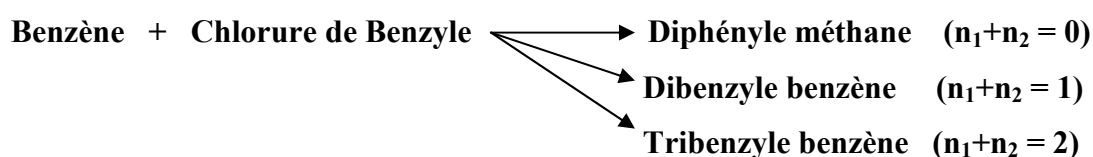
III. REACTIVITE DES CATALYSEURS DANS LA REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE

III.1. Introduction:

Nous avons étudié dans ce chapitre l'activité, la sélectivité, et le mécanisme réactionnel de nos catalyseurs afin de déterminer leurs propriétés catalytiques. Pour cela, nous les avons testés dans l'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle selon la réaction de Friedel-Crafts suivante :



Dans laquelle n_1 et n_2 valent 0, 1 ou 2 et $n_1 + n_2$ est inférieur ou égal à 3.



Les réactions de Friedel-Crafts sont habituellement utilisées en catalyse homogène, en utilisant des acides de Lewis dans la phase liquide tels que : FeCl_3 , AlCl_3 ou des chlorures des métaux de transition ou de terres rares, en quantité au moins stœchiométrique. En effet, l'application de ces catalyseurs en catalyse homogène pose quelques problèmes, entre autre, ils sont : irrécupérables parce qu'ils forment assez souvent des complexes avec les réactifs d'alkylation ou avec les produits. Pour palier à ces difficultés, il est donc plus avantageux d'utiliser ces réactions en catalyse hétérogène, en utilisant des solides tels que : les zéolithes (HY) [1], les argiles (la montmorillonite K10) [2], les matériaux mésoporeux silicates type MCM-41 et HMS [3,4] qui ne forment pas de complexes stables avec les produits, ce qui permet en fin de réaction de pouvoir régénérer et utiliser facilement ces catalyseurs. Le remplacement des liquides par des matériaux solides permettrait aussi de diminuer les rejets polluants.

III.2. Prétraitement des catalyseurs:

La méthode de prétraitement a pour but d'activer nos catalyseurs et d'éliminer complètement l'eau adsorbée à leur surface, pour cela nous avons donc effectué un prétraitement sous air. Cette méthode consiste à recalciner les solides avant réaction sous air pendant 2h à une température de 150°C. La température de prétraitement est atteinte après 30 min de chauffage.

III.3. Résultats et discussion:

III.3.1. Etude cinétique et mécanistique:

III.3.1.1. Effet de la phase métallique:

En cinétique chimique, on se propose de déterminer, pour une réaction donnée, la vitesse de disparition des réactifs ou d'apparition des produits. Ceci se fait par la mesure des variations de concentration des réactifs ou produits en fonction du temps.

Pour une réaction simple réalisée à volume constant :



En considérant la variation de la concentration de A au cours du temps, dans l'intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1$, il disparaît $\Delta[A] = [A_2] - [A_1]$ du réactif A. la vitesse moyenne de disparition de A est définie par :

$$v_m = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

La vitesse à l'instant t est représentée par la dérivée de $[A] = f(t)$ à l'instant t, soit :

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

Une relation identique peut être établie pour les constituants B et C à l'instant t :

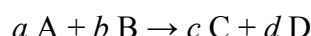
$$v_B = \frac{-d[B]}{dt} \quad \text{et} \quad v_C = \frac{d[C]}{dt} \quad \text{respectivement.}$$

Lorsque les coefficients de l'équation chimique sont égaux à l'unité, nous pouvons écrire :

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

La vitesse instantanée est représentée graphiquement par la valeur absolue de la pente de la tangente à l'instant t_i considéré.

Dans le cas où les coefficients stoechiométriques sont différents de 1 :



a moles de A et b moles de B disparaissent au même temps où apparaissent c moles de C et d moles de D. La vitesse qui caractérise la réaction est définie globalement et par rapport à chaque constituant par :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

La vitesse v a ainsi la même valeur quel que soit le constituant considéré.

Expérimentalement, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

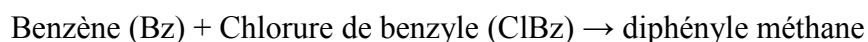
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

où k représente *la constante de vitesse* de la réaction à la température de l'expérience.

α et β qui peuvent être nuls, entiers, fractionnels ou décimaux représentent *les ordres partiels* par rapport à A et B respectivement.

La somme ($\alpha + \beta$) est *l'ordre global* de la réaction.

Dans ce travail, les mesures cinétiques ont été effectuées pour la réaction :



Avec un rapport molaire Bz/ClBz=15 et à une température de 80°C.

Les données cinétiques pour cette réaction, sur les différents catalyseurs préparés, pourraient être ajustées par une loi de vitesse de pseudo-premier ordre [4] où nous supposons que l'ordre global de la réaction égal à 1 par rapport au chlorure de benzyle. Nous pouvons ainsi écrire :

$$v = -\frac{d[\text{ClBz}]}{dt} = k_a [\text{ClBz}] \quad (1)$$

Soit en séparant les variables :

$$\frac{d[\text{ClBz}]}{[\text{ClBz}]} = -k_a dt \quad (2)$$

L'intégration de l'équation (2) conduit à l'expression :

$$\text{Ln} \frac{[\text{ClBz}]}{[\text{ClBz}]_0} = -k_a t \quad (3)$$

Qui peut être écrite sous la forme

$$\ln [\text{ClBz}] = -k_a t + \ln [\text{ClBz}]_0 \quad (4)$$

Où :

k_a : constante de vitesse apparente

$[\text{ClBz}]$: concentration du chlorure de benzyle en fonction du temps

$[\text{ClBz}]_0$: concentration du chlorure de benzyle à $t=0$

t : temps de la réaction

Ainsi, le tracé de $\ln [\text{ClBz}]$ en fonction du temps de la réaction a l'allure d'une droite à faible conversion du chlorure de benzyle. Les constantes de vitesses de la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle, en présence des catalyseurs utilisés à savoir : Mg-Fe-HDL, Mg-Cr-HDL et Mg-Al-HDL non calcinés, sont obtenues par le calcul des pentes de ces droites. Les résultats sont regroupés dans le tableau-III.1.

Tableau-III.1: Propriétés catalytiques des solides non calcinés Mg-Fe-HDLnc, Mg-Cr-HDLnc et Mg-Al-HDLnc à 80°C, rapport molaire Bz/BzCl = 15 et $m_{\text{cat}} = 0,1\text{g}$.

Catalyseurs	Temps ^a (min)	Sélectivité (%)		Const. apparente de vitesse K_a ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)
		Diphényle méthane	Polybenzyle benzène	
Mg-Fe-HDLnc	100	99,8	0,2	34,8
Mg-Cr-HDLnc	110	99,9	0,1	32,6
Mg-Al-HDLnc	220	83,4	16,6	10,9

^a Temps de réaction à 90% de conversion du chlorure de benzyle.

Nous avons examiné l'influence de la phase métallique des échantillons catalytiques Mg-Fe-HDL, Mg-Cr-HDL et Mg-Al-HDL, sur la conversion du chlorure de benzyle. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure suivante :

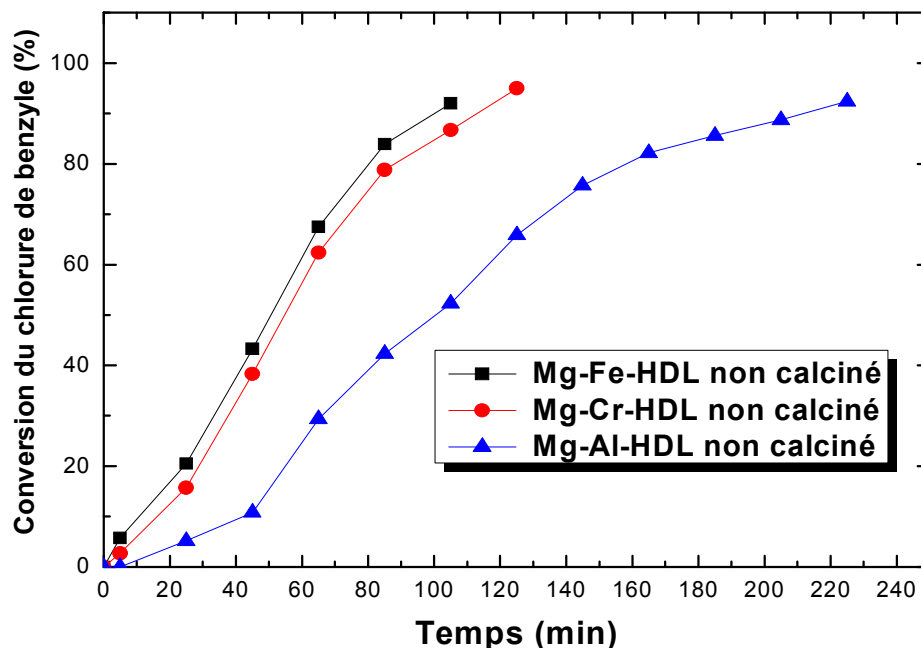


Figure-1: Effet de la phase métallique sur la conversion du chlorure de benzyle à $T_{\text{réa}}=80^{\circ}\text{C}$.

D'après les résultats rapportés dans le tableau-III.1 et sur la figure-1, on constate que le catalyseur Mg-Fe-HDLnc possède une constante apparente de vitesse la plus élevée par rapport aux deux autres solides Mg-Cr-HDLnc et Mg-Al-HDLnc. En effet, l'activité catalytique du solide Mg-Fe-HDLnc est la plus élevée, tandis que la sélectivité en diphenyle méthane est la plus faible. L'ordre d'activité décroissant pour les trois solides est le suivant:

$$\text{Mg-Fe-HDLnc} > \text{Mg-Cr-HDLnc} > \text{Mg-Al-HDLnc}$$

Pour la suite de notre travail, nous nous sommes donc intéressés aux performances catalytiques du solide Mg-Fe-HDLnc, en étudiant l'effet de la température de calcination.

III.3.1.2. Effet de la température de calcination:

Nous avons étudié l'influence de la température de calcination sur les performances catalytiques du catalyseur Mg-Fe-HDL, à différentes températures de calcination : 200, 600 et 800°C avec un rapport molaire Bz/ClBz= 15 et une masse de catalyseur de 0,1g.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau-2 et sur la figure-III.2 :

Tableau-III.2: Influence de la température de calcination sur la benzélation de benzène du solide Mg-Fe-HDLnc à 80°C avec un rapport molaire Bz/CIBz=15 et $m_{\text{cat}} = 0,1\text{g}$.

Catalyseurs	Temps ^a (min)	Sélectivité (%)		Const. apparente de vitesse K_a ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)
		Diphényle méthane	Polybenzyle benzène	
Mg-Fe-HDLnc	100	99,8	0,2	34,8
Mg-Fe-HDL-200	30	99,8	0,2	99,7
Mg-Fe-HDL-600	17	99,5	0,5	183,6
Mg-Fe-HDL-800	11	99,2	0,8	256,0

^a Temps de réaction à 90% de conversion du chlorure de benzyle.

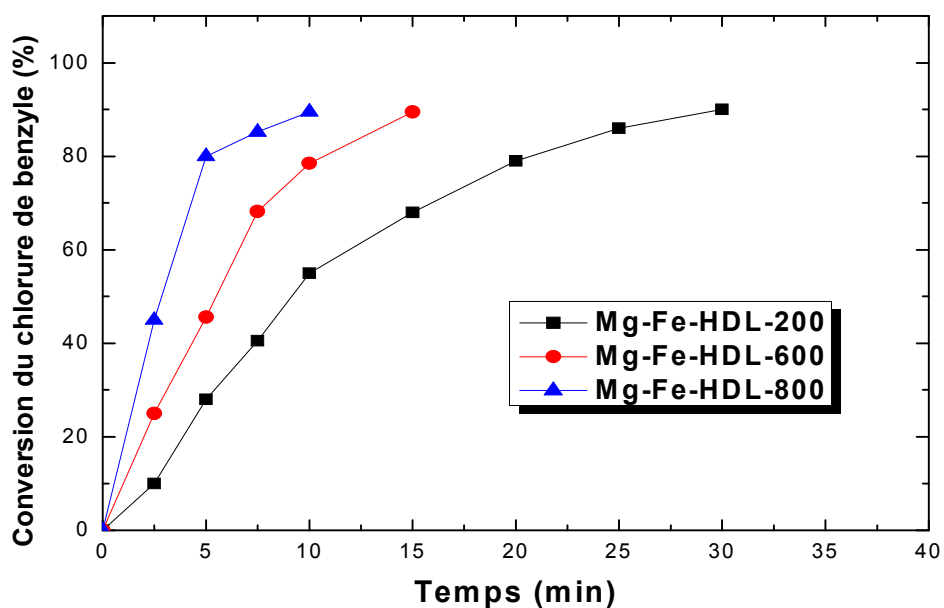


Figure-2: Influence de la température de calcination sur la conversion du chlorure de benzyle pour le catalyseur Mg-Fe-HDL.

Les résultats rapportés dans le tableau-III.2 et sur la figure-2 montrent que l'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL dans la benzélation du benzène par le chlorure de benzyle dépend fortement de la température de calcination. Les constantes apparentes de vitesse augmentent en fonction de cette dernière. Les résultats montrent aussi que le catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 800°C montre une meilleure activité catalytique par rapport aux autres solides.

L'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné est due probablement à :

- La formation de phases d'oxydes métalliques formées après déshydratation et décomposition du catalyseur Mg-Fe-HDL à différentes températures de calcination.
- L'augmentation de la surface spécifique.

En effet :

- L'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL à 200°C est attribuée à la déshydratation des molécules d'eau dans la charpente d'hydrotalcites.
- L'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 600°C est due à la déshydratation des molécules d'eau et la formation des oxydes métalliques MgO et Fe₂O₃.
- L'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 800°C est attribuée à la formation des oxydes métalliques suivants: MgO, Fe₂O₃ et MgFe₂O₄ (la phase spinelle).

Donc, pour la suite de notre travail, nous nous sommes intéressés aux performances catalytiques du solide Mg-Fe-HDL calciné à 800°C (Mg-Fe-HDL-800), en étudiant les paramètres catalytiques suivants :

- Effet de la température de réaction ;
- Effet du rapport Bz/CIBz ;
- Influence des effets électroniques ;
- Effet de la réutilisabilité.

III.3.1.3. Effet de la température de réaction:

Nous avons étudié dans cette partie, l'influence de la température de réaction sur les performances catalytiques du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 800°C (Mg-Fe-HDL-800) à 60, 70 et 80°C avec un rapport molaire Bz/CIBz = 15 et une masse de catalyseur de 0,1g ($m_{\text{cat}}=0,1\text{g}$) (figure-3).

Le tableau-III.3 rassemble les valeurs calculées des sélectivités et des constantes apparentes de vitesse :

Tableau-III.3: Propriétés catalytiques du catalyseur Mg-Fe-HDL-800 à différentes températures de réaction : 60, 70 et 80°C avec un rapport molaire Bz/ClBz=15 et $m_{\text{cat}}=0,1\text{g}$.

Température (°C)	Temps ^a (min)	Sélectivité (%)		Const. apparente de vitesse K_a ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)
		Diphényle méthane	polybenzyle benzène	
60	19	100	-	146,9
70	14	99,8	0,2	199,8
80	11	99,2	0,8	256,0

^a Temps de réaction à 90% de conversion du chlorure de benzyle.

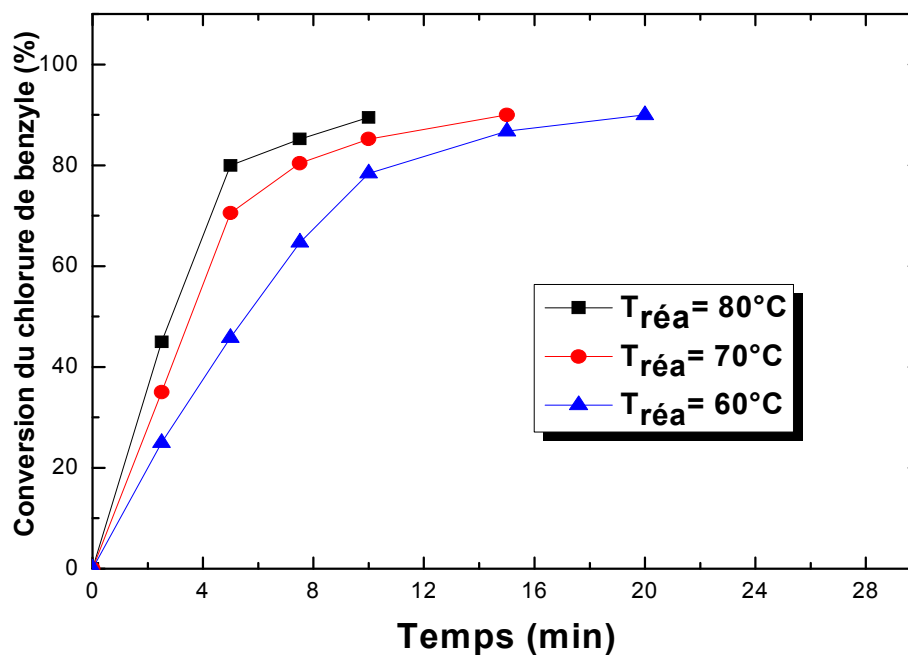


Figure-3: Influence de la température de réaction sur la conversion du chlorure de benzyle pour le catalyseur Mg-Fe-HDL-800.

Les résultats rapportés dans le tableau-III.3 et sur la figure-3 montrent que l'activité du solide et la sélectivité en diphényle méthane varient sensiblement en fonction de la

température de réaction. La vitesse de réaction augmente avec la température de réaction alors que la sélectivité en diphényle méthane diminue. En effet, le catalyseur Mg-Fe-HDL-800 montre une meilleure activité catalytique à une température de réaction de 80°C.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus sur des catalyseurs FeCl₃/ SBA-15[3], HMS dopés par le fer, le cuivre et le gallium respectivement [4-6], et des aluminophosphates microporeux [7].

Par ailleurs, il faut rappeler que l'énergie d'activation, E_a , est la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique, le plus souvent une réaction. En effet, pour démarrer un processus, on doit souvent apporter un minimum d'énergie pour le démarrage. Cette quantité est exprimée, selon le système international d'unités, en kJ/mol.

Les constantes apparentes de vitesse du pseudo-premier ordre à différentes températures de réaction pour le solide Mg-Fe-HDL-800 sont reportées dans l'équation d'Arrhenius pour pouvoir calculer l'énergie d'activation :

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

Où :

E_a est l'énergie d'activation.

$R = 8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

T : température de réaction en Kelvin.

A : facteur de fréquence (la fréquence des collisions). La valeur de A , ne change pas beaucoup lorsqu'on varie la température.

$$k_a = A e^{-E_a / RT} \Rightarrow \ln k_a = \ln A - E_a / RT$$

$$\ln k_a = (-E_a / R) (1/T) + \ln A$$

On trace, $\ln k_a$ en fonction de $1/T$ avec une pente de $-E_a/R$.

La droite d'Arrhenius de $\ln k_a$ en fonction de $1/T$ pour la réaction de benzylation par le chlorure de benzyle sur le catalyseur Mg-Fe-HDL-800 présentée dans la figure-4 donne une

valeur de l'énergie apparente d'activation E_a égale à $23,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui confirme la bonne activité de ce catalyseur à comparer avec d'autres cités dans la littérature. Le tableau-III.4 regroupe quelques exemples.

L'étude de la réactivité du solide Mg-Fe-HDL-800 dans la réaction d'alkylation du benzène substitué, par le chlorure de benzyle nous a permis de détecter les performances catalytiques de ce solide pour cette réaction où il a montré de très bonnes activité et sélectivité dans la benzylation de toute la série benzénique testée, à savoir : le toluène, le p-xylène et l'anisole qui présentent des tailles plus importantes que celles du benzène.

Tableau-III.4: Energie d'activation de la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle en présence de différents catalyseurs

Catalyseurs	Energie d'activation E_a (kJ/mole)	Réf,	Catalyseurs	Energie d'activation E_a (kJ/mole)	Réf,
Fe-HMS-50	97,0	[4]	$\text{In}_2\text{O}_3(20\%)\text{-H}\beta$	73,6	[10]
$\text{FeCl}_3/\text{SBA-15}$	55,5	[3]	$\text{Ga}_2\text{O}_3(20\%)\text{-H}\beta$	76,5	[10]
Ga-HMS-40	95,8	[6]	$\text{InCl}_3(20\%)\text{-H}\beta$	73,6	[10]
Cu-HMS-25	92,7	[5]	$\text{GaCl}_3(20\%)\text{-H}\beta$	75,7	[10]
Sn-HMS-40	93,5	[8]	$\text{InCl}_3/\text{Mont-K10}$	60,75	[11]
H-GaMFI	50,2	[9]	$\text{FeCl}_3/\text{Mont-K10}$	48,62	[11]
H-FeMFI	38,1	[9]	$\text{ZnCl}_2/\text{Mont-K10}$	70,29	[11]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$	67,3	[9]	FAPO ₄ -5	31	[7]
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$	66,1	[9]	Mg-Fe-HDL-800	23,1	[12]

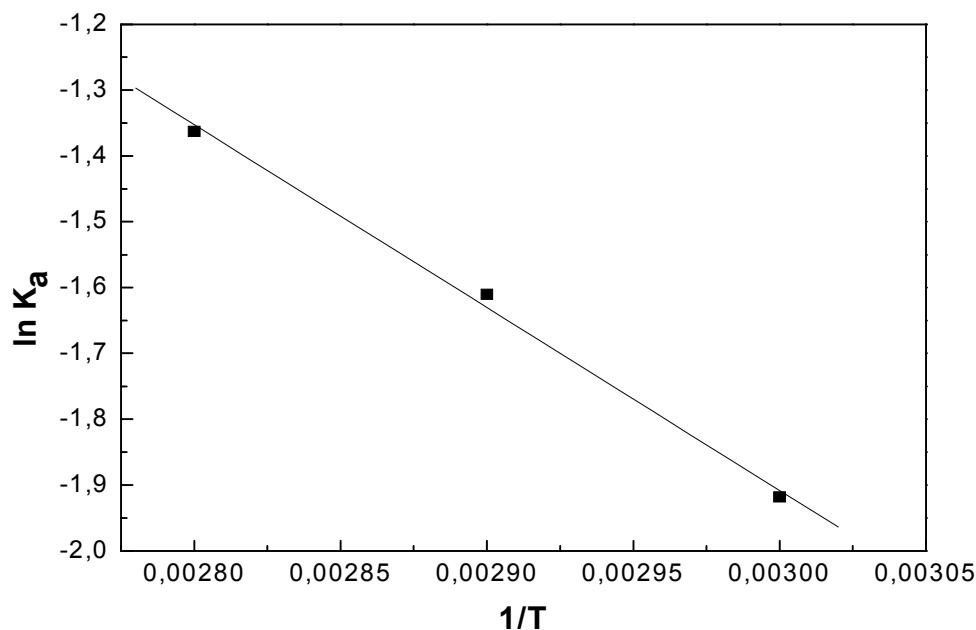


Figure-4: Estimation de l'énergie apparente d'activation pour l'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle sur le solide Mg-Fe-HDL-800.

III.3.1.4. Effet du rapport molaire Bz/CIBz:

Nous avons étudié la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle à 80°C en présence du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 800°C (Mg-Fe-HDL-800) avec une masse de 0,1g ($m_{\text{cat}}=0,1\text{g}$) selon deux rapports molaires Bz/CIBz différents sont: 5 et 15.

Les résultats de cette étude sont rassemblés sur la figure-5 et dans le tableau-III.5.

Tableau-III.5: L'influence du rapport molaire Bz/CIBz pour la benzylation du benzène à 80°C pour le solide Mg-Fe-HDL-800.

Rapport molaire Bz/CIBz	Temps ^a (min)	Sélectivité (%)	
		Diphényle méthane	Polybenzyle benzène
5	22	80,6	19,4
15	11	99,2	0,8

^a Temps de réaction à 90% de conversion du chlorure de benzyle.

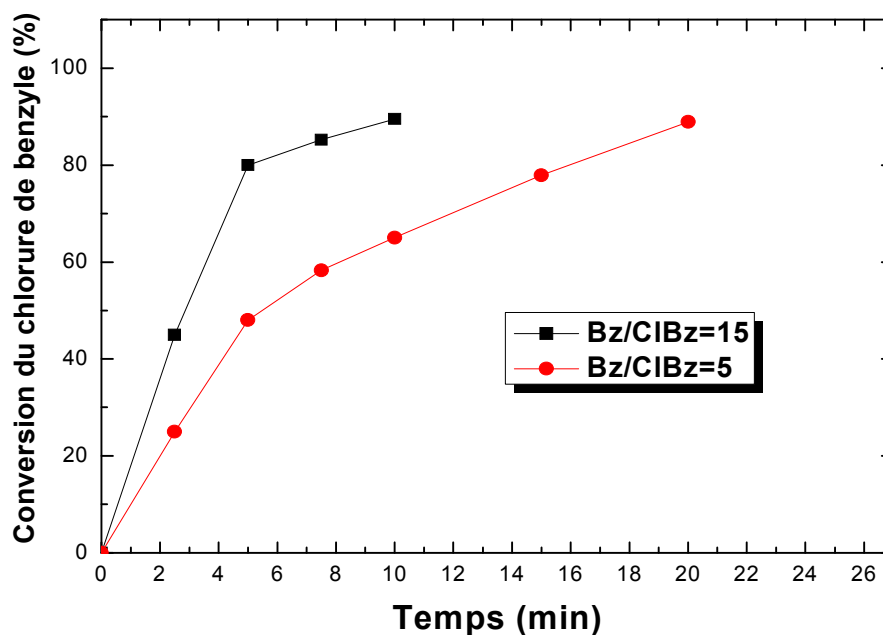


Figure-5: Effet du rapport molaire Bz/CIBz sur la conversion du chlorure de benzyle pour le solide Mg-Fe-HDL-800 à $T_{\text{réa}}=80^{\circ}\text{C}$.

Il ressort de ces résultats expérimentaux, que la valeur du rapport stœchiométrique entre le benzène et le chlorure de benzyle affecte sensiblement les performances catalytiques. En effet, les résultats montrent que le temps de réaction à 90% de conversion du chlorure de benzyle diminue en augmentant le rapport molaire entre le benzène et le chlorure de benzyle.

Cependant, la sélectivité en diphényle méthane diminue en diminuant le rapport molaire. Un faible rapport molaire entre le benzène et le chlorure de benzyle favorise la production des produits secondaires tels que le dibenzyl benzène et le tribenzyl benzène.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus sur des catalyseurs : $\text{FeCl}_3/\text{SBA-15}$ [3], HMS dopés par le fer, le cuivre et le gallium respectivement [4-6], et des aluminophosphates microporeux [7].

III.3.2. Influence des effets électroniques et stériques sur la réactivité:

III.3.2.1. Rappels sur les effets électroniques et stériques:

L'influence de la structure de R sur la réactivité de la fonction A-B, dans la molécule RA-B est à priori complexe, car la nature même de R est complexe : R a un certain volume et se trouve dans une certaine position par rapport à A-B ; cet aspect purement géométrique agira

sur l'encombrement de l'état de transition par exemple et influera donc sur la vitesse de réaction de A-B : c'est l'effet stérique.

Simultanément, R a certaines caractéristiques électroniques : il peut être très électronégatif ou non, ses électrons peuvent se délocaliser aisément ou non. Toute propriété peut influencer sur la vitesse de réaction de A-B, en agissant sur l'état initial, sur l'état de transition ou encore sur l'état intermédiaire, et sur l'état final.

Les effets électroniques, peuvent souvent être séparés en effets inductifs et en effets mésomères.

Ces deux types de caractéristiques, stériques et électroniques, sont difficilement séparables car souvent en étroite relation. La famille des composés benzéniques est bien adaptée à l'étude des effets électroniques des substituants; en effet ceux-ci peuvent être placés assez loin du centre réactif, en position méta ou para de la fonction étudiée, ce qui exclut l'intervention des effets stériques tout en permettant la transmission des effets électroniques des substituants grâce aux possibilités de délocalisation des électrons offertes par le noyau benzénique.

III.3.2.2. La relation de Hammett:

Historiquement, Hammett a comparé pour l'ionisation de l'acide benzoïque, la vitesse de réaction d'un dérivé aromatique simple à celle du même dérivé portant un substituant en position méta ou para [13]. Les réactivités en substitution électrophile aromatique d'anilines ou de phénols substitués ont également pu être corrélées par la méthode de Hammett [14]. Par extension, l'application de cette méthode à des structures polyaromatiques et /ou hétéroaromatiques peut être envisagée. En effet, la corrélation de Hammett permet de caractériser le type de réaction dans laquelle sont impliqués des réactifs comportant un noyau benzénique avec des substituants en position para ou méta. Dans la position ortho, l'effet stérique du substituant est trop important pour que la corrélation ait un sens.

Cependant, l'équation générale de Hammett relie le logarithme décimal des rapports des constantes de vitesse du composé substitué (K_a) et du composé non substitué (K_{a0}) à deux termes, l'un caractérisant la réaction (ρ) et l'autre l'effet du substituant (σ) :

$$\log K_a = \log K_{a0} + \rho \sigma$$

Cette relation s'applique à des réactions sous contrôle cinétique. Elle peut être affinée en tenant compte de la position du substituant et de la nature cationique ou non, de

l'intermédiaire réactionnel. Dans le cas où les substituants sont fortement donneurs, on définit alors une nouvelle gamme de constantes σ^+ à partir d'une réaction dont on sait, a priori, qu'un carbocation y intervient, et qui sera fortement stabilisé par les substituants donneurs.

Ainsi l'équation de Hammett devient :

$$\log K_a = \log K_{a0} + \rho \sigma^+$$

avec: K_a : constante de vitesse de la réaction avec le dérivé aromatique substitué ($R \neq H$)

K_{a0} : constante de vitesse de la réaction avec le dérivé aromatique non substitué ($R = H$)

ρ : dépend de la réaction considérée. Sa valeur donne une image de la sensibilité de la réaction aux effets électroniques des substituants : plus $|\rho|$ est élevée, plus la réaction est sensible aux effets électroniques. Quand :

$\rho < 0$: ces réactions sont facilitées par l'augmentation de la densité électronique sur le site de la réaction. Elles sont favorisées par des substituants donneurs d'électrons et défavorisées par des substituants électroattracteurs. L'attaque sur le site de la réaction est alors de type électrophile.

$\rho > 0$: Les réactions sont facilitées par la diminution de la densité électronique sur le site de la réaction et sont facilitées par la présence de substituants électroattracteurs. L'attaque sur le site de la réaction est alors de type nucléophile.

ρ voisin de 0 : la réaction est alors peu sensible aux effets électroniques des substituants.

σ^+ : constante caractéristique du substituant lorsque la réaction est une substitution aromatique. Une valeur positive est observée pour des groupements électroattracteurs et une valeur négative pour des groupements électrodonneurs.

Les constantes σ^+ introduites par Brown et coll.[13,14] pour les différents substituants utilisés ainsi que les effets électroniques observés pour différents groupements sont présentées dans le tableau suivant (tableau-III.6) :

Tableau-III.6 : Les constantes σ^+ introduites par Brown et coll. [13,14] pour les différents substituants utilisés.

Substrats	R	Effets électroniques	σ^+
Benzène	H	-	0 ⁽¹⁾
Toluène	CH ₃	+ M, +I \Rightarrow électrodonneurs	-0,31
P-Xylène	2CH ₃	+ M, +I \Rightarrow électrodonneurs	-0,62
Anisole	OCH ₃	+ M ⁽²⁾ > -I ⁽³⁾ \Rightarrow électrodonneurs	-0,78

(1): par convention de Hammett.

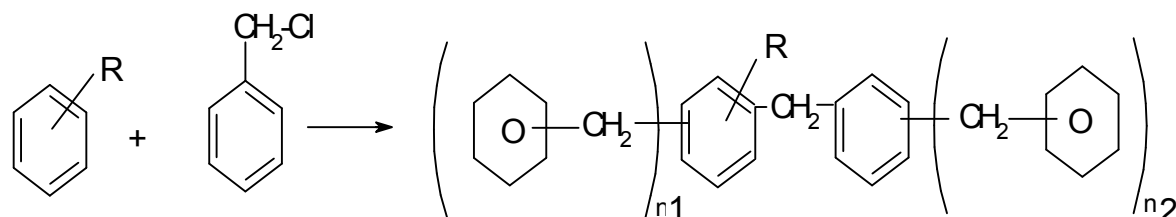
(2): + M : effet de mésomérie résultant d'une répulsion d'électrons du substituant vers le centre de la réaction.

(3): - I : effet inducteur, accepteurs d'électrons.

III.3.2.3. Effet des substituants:

Dans cette partie, pour étudier les effets électrostatiques et stériques des substituants sur la réactivité, nous avons remplacé le benzène par le toluène (C₇H₈), le para-xylène (C₈H₁₀), et l'anisole (C₇H₈O). La réaction se fait sur le catalyseur Mg-Fe-HDL-800 avec une masse de 0,1g et une température de réaction de 80°C. Le rapport molaire de : substrat/CIBz est de 15.

Le schéma suivant représente les différents substrats aromatiques utilisés pour cette étude :



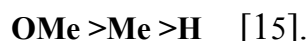
Dans laquelle n_1 et n_2 valent 0, 1 ou 2, n_1+n_2 est inférieur ou égal à 3 et R= H, CH₃, 2CH₃, OCH₃.

Le tableau-III.7 rapporte les valeurs calculées des constantes apparentes de vitesse pour les différents substrats.

Tableau-III.7: Effet de substitution sur les propriétés catalytiques du catalyseur Mg-Fe-HDL-800 à 80°C, et avec un rapport Substrat/CIBz=15.

Substrats	R	Const. apparente de vitesse K_a ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)
Benzène	H	256,0
Toluène	CH ₃	245,0
P-xylène	2 CH ₃	236,7
Anisole	OCH ₃	87,4

En effet, nous rappelons que, si le mécanisme réactionnel de cette étude est en coordination avec le mécanisme acide classique des réactions de Friedel-Crafts, une corrélation du type Hammett est attendue. Ce que veut dire dans ce cas, que l'alkylation des aromatiques sera facilitée par l'augmentation de la densité électronique sur le site de la réaction, et favorisée par des substituants donneurs d'électrons et défavorisée par des substituants électroattracteurs. L'attaque sur le site de la réaction est alors de type électrophile. Par exemple, dans les réactions qui suivent un mécanisme acide, telles que l'alkylation du benzène substitué par le tétramère de propylène (MeCH:CH₂)₄ catalysée par AlCl₃ anhydre et donnant le C₁₂H₂₅, la réactivité des aromatiques portant plusieurs substituants suit l'ordre suivant :

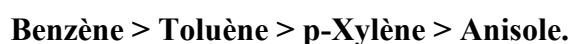


En conséquence, l'ordre attendu de la vitesse d'alkylation de notre série benzénique est comme suit : **Anisole > p-Xylène > Toluène > Benzène.**

Cependant, nos résultats expérimentaux montrent qu'aucune corrélation de type Hammett n'est observée dans notre cas (figure-6) car l'ordre observé est totalement opposé à celui trouvé habituellement dans le cas d'un mécanisme acide classique. Par ailleurs, on peut penser à un autre mécanisme qui est un mécanisme redox.

En effet, nous constatons que l'activité catalytique diminue en présence de groupements électrodonneurs dans les composés aromatiques tels que, le groupement méthoxy (figure-7).

La constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre pour notre série benzénique suit l'ordre suivant:



Cet ordre d'activité indique que pour ce type de catalyseur utilisé dans ce travail, Mg-Fe-HDL, le mécanisme réactionnel est différent de celui d'un mécanisme acide classique habituellement observé dans les réactions de Friedel-Crafts.

En effet, cette réaction n'est favorisée ni par des substituants électrodonneurs ni par des substituants électroattracteurs, ce qui implique qu'elle est peu sensible aux effets électroniques des substituants.

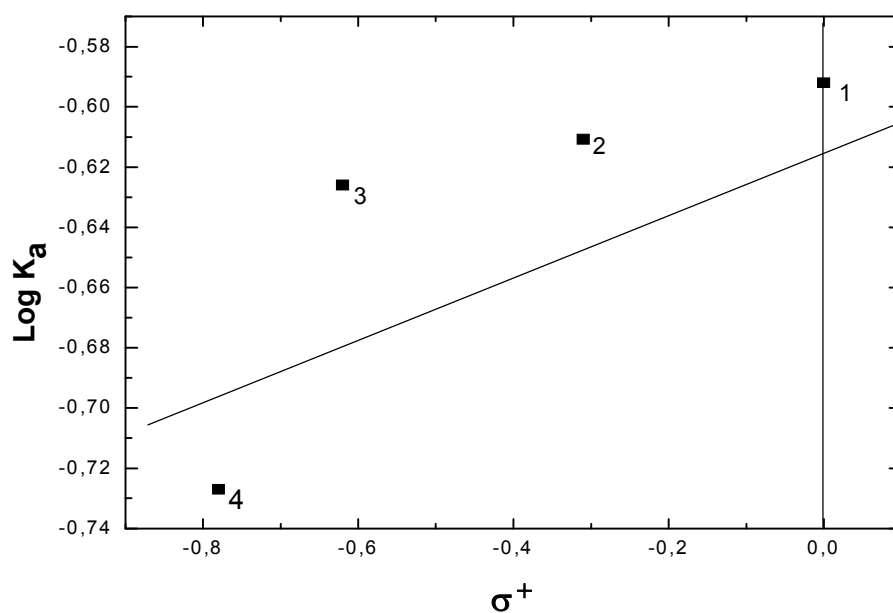


Figure-6: Graphique de Hammett pour la benzyltion du benzène par le chlorure de benzyle sur le catalyseur Mg-Fe-HDL-800 : 1: Benzène ; 2: Toluène ; 3: P-Xylène ; 4: Anisole.

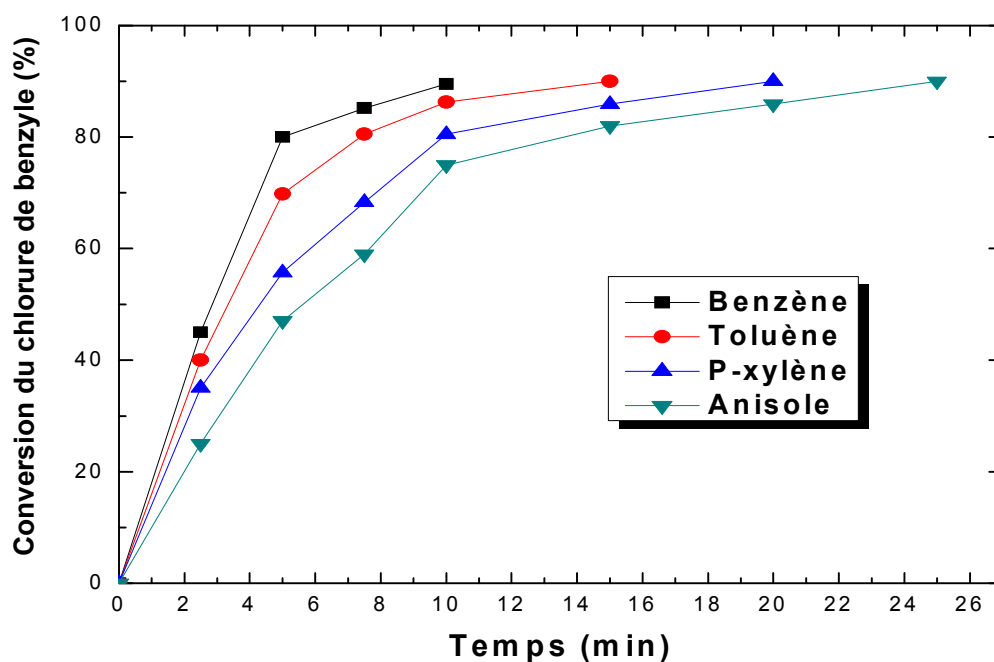


Figure-7: Effet de substitution sur la conversion du chlorure de benzyle pour le catalyseur Mg-Fe-HDL-800 à $T_{\text{réa}} = 80^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, la relation de Taft [13] permet d'étudier l'influence de l'effet stérique sur la vitesse de réaction. Cette relation consiste à tracer les constantes apparentes de vitesse en fonction des paramètres E_s qui représentent la taille des groupements substituants des composés aromatiques étudiés (figure-8).

En effet, si l'effet stérique influe sur la réactivité, on doit trouver une relation linéaire entre la vitesse de réaction et les valeurs des paramètres E_s .

Les paramètres E_s tabulés par Charton [16] sont présentés dans le tableau-III.8 :

Tableau-III.8: Les paramètres E_s tabulés par Charton [16]

Substrats	R	E_s
Benzène	H	0
Toluène	CH ₃	-1,24
P-xylène	2 CH ₃	-
Anisole	OCH ₃	-0,55

A partir de la figure-8, nous constatons qu'aucune corrélation linéaire n'est observée. Ce résultat prouve clairement que la vitesse de réaction est indépendante de la taille des groupements substituants des composés aromatiques étudiés, ce qui exclue la possibilité d'une éventuelle influence des effets stériques sur la réactivité.

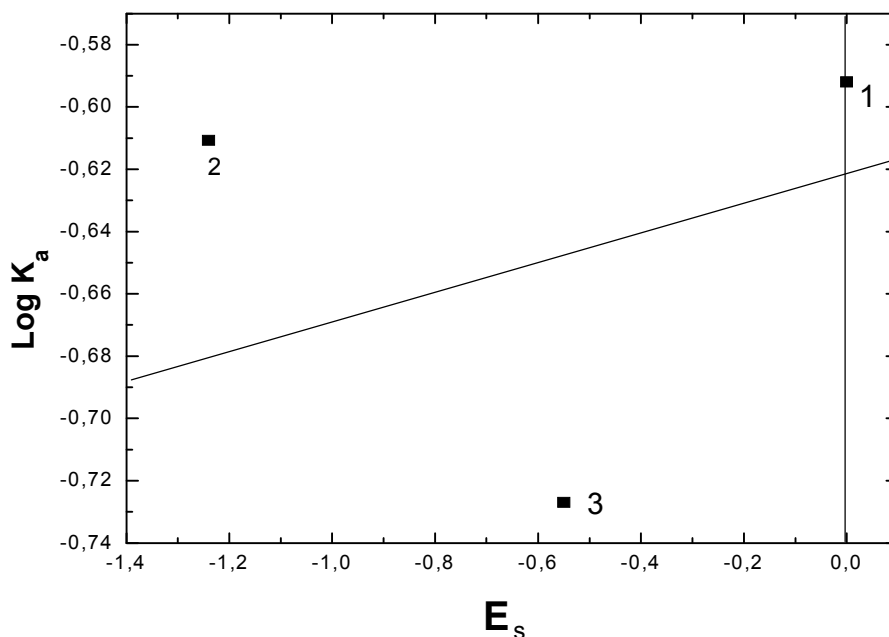


Figure-8: Graphique de Taft pour la benzélation du benzène par le chlorure de benzyle sur le catalyseur Mg-Fe-HDL-800: 1: Benzène ; 2: Toluène ; 3: Anisole.

III.3.3. Mécanisme réactionnel:

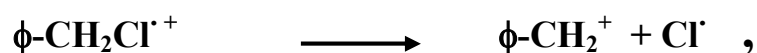
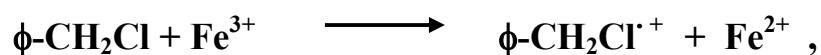
D'après les résultats trouvés précédemment, nous avons constaté que la réaction est totalement indépendante des effets électroniques ainsi que des effets stériques, et que le mécanisme réactionnel est différent de celui d'un mécanisme acide classique habituellement observé dans les réactions de Friedel-Crafts. Nous avons donc pensé à un autre type de mécanisme ou un cycle qui est éventuellement responsable de l'activité catalytique de ces solides, qui est le cycle Redox. En effet, ce cycle Redox est probablement assuré par la réduction et la réoxydation du fer. Pour cela, nous pouvons envisager un mécanisme réactionnel Redox pour ces catalyseurs. Ce mécanisme a été proposé par Bachari et coll. [17]. Ils ont expliqué l'importance du couple redox, et que l'étape initiale de cette réaction est l'activation du chlorure de benzyle. Cette étape consiste :

- Rupture homolytique de la liaison carbone- chlore.

- Oxydation radicalaire ($\phi\text{-CH}_2\cdot$ à $\phi\text{-CH}_2^+$) et réduction du fer, qui passe de la valence Fe^{+3} à Fe^{+2} ;
- Réoxydation du fer, qui repasse à sa valence initiale Fe^{+3} .

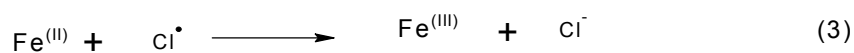
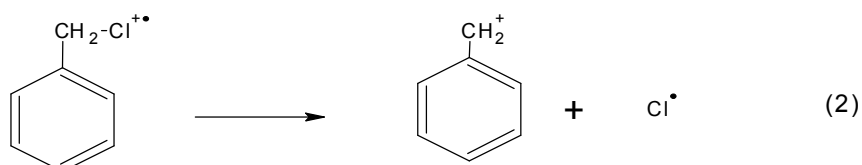
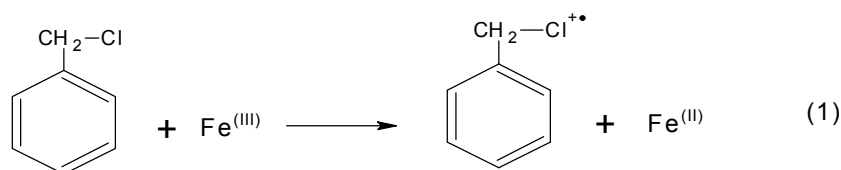
Ces auteurs ont constaté aussi, que cette étape peut être considérée comme l'étape déterminante de la vitesse de réaction (l'étape lente), qui sera suivie par la formation d'un complexe intermédiaire σ dans lequel le carbone du site de substitution est lié à la fois à l'électrophile et au groupe partant, ce qui entraîne qu'une liaison σ soit formé sur ce site.

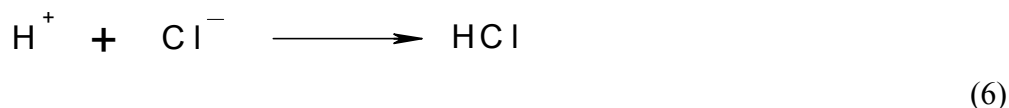
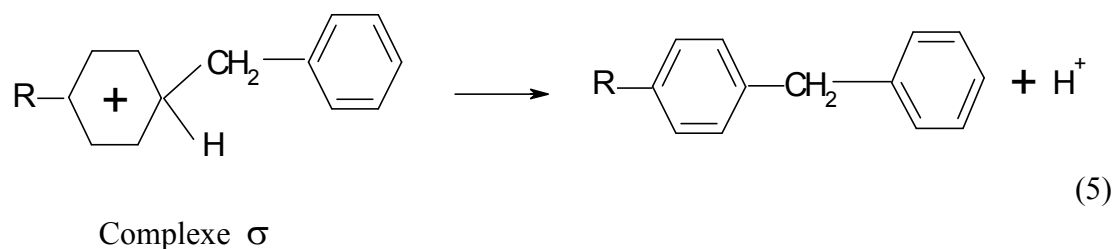
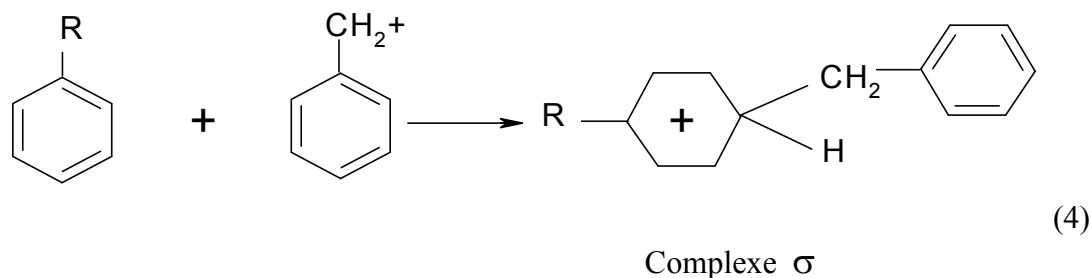
Cette étape peut être décrite comme suit :



Le mécanisme proposé est [17] :

1. l'activation du chlorure de benzyle: (étape lente)



2. la formation d'un complexe intermédiaire σ : (étape rapide)

III.3.4. Effet de la réutilisabilité:

Nous avons examiné l'effet du recyclage et du vieillissement sur la stabilité et les propriétés catalytiques du solide Mg-Fe-HDL-800. Cette étude a été effectuée à $T_{\text{réa}}=80^\circ\text{C}$ avec un rapport molaire Bz/CIBz=15 et $m_{\text{cat}}=0,1\text{g}$ sans régénération entre deux réutilisations.

La première utilisation du catalyseur frais dans la réaction a été réalisée dans les conditions opératoires standard jusqu'à la conversion complète du chlorure de benzyle.

Dix minutes après la fin de la première utilisation, une autre quantité de chlorure de benzyle a été introduite dans le mélange réactionnel pour obtenir le même rapport molaire entre le benzène et le chlorure de benzyle que dans la première utilisation.

Après la première réutilisation, le même protocole est répété une deuxième fois (deuxième réutilisation).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau-III.9 et sur la figure-9.

Tableau-III.9: Effet de la réutilisation du catalyseur Mg-Fe-HDL-800 dans la benzyltion du benzène par chlorure de benzyle à 80°C, Bz/CIBz=15 et $m_{\text{cat}}=0,1\text{g}$.

Catalyseurs	Temps ^a (min)	Sélectivité (%)		Const. apparente de vitesse K_a ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)
		Diphényle méthane	polybenzyle benzène	
Frais	11	99,2	0,8	256,0
Première réutilisation	11	98,9	1,1	245,2
Deuxième réutilisation	12	97,3	2,7	241,3

^a Temps de réaction à 90% de conversion du chlorure de benzyle.

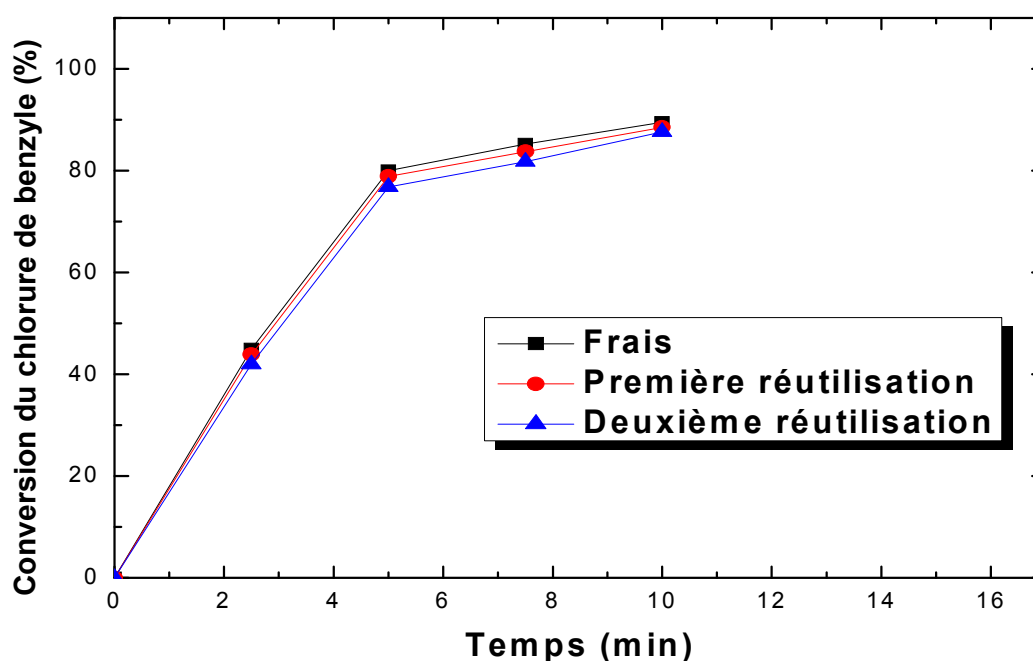


Figure-9: Effet de la réutilisation sur la conversion du chlorure de benzyle dans la benzyltion du benzène du catalyseur Mg-Fe-HDL-800 à $T_{\text{réa}}=80^\circ\text{C}$, Bz/CIBz=15.

Les résultats rapportés dans le tableau-III.9 et sur la figure-9 montrent que le catalyseur Mg-Fe-HDL-800 peut être utilisé plusieurs fois dans le processus d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle sans changement significatif de ses propriétés catalytiques (Constante apparente de vitesse). En effet, la constante apparente de la vitesse ainsi que la sélectivité en

diphényle méthane valent respectivement 10,8 min; 99,2% et $256 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ pour la première utilisation, 11,2min; 98,9% et $245,2 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ pour la première réutilisation et pour la deuxième réutilisation 11,7 min; 97,3% et $241,3 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$.

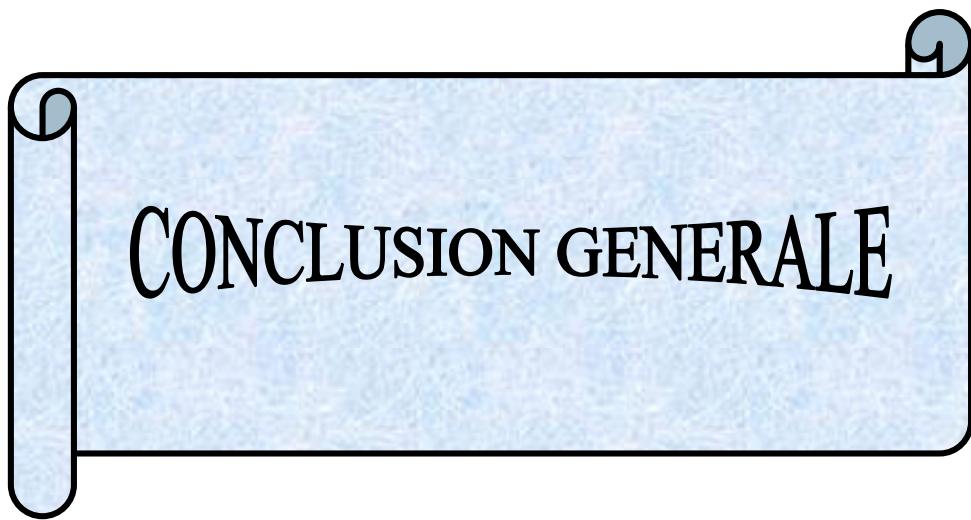
III.4. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons étudié des catalyseurs à base de métaux de transition de type hydrotalcite dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle. Plusieurs paramètres ont été élaborés, à savoir, l'effet de la phase métallique, l'effet de la température de calcination, l'effet de la température de réaction, l'effet du rapport Bz/ClBz, effet des substituants, ainsi que l'effet de la réutilisabilité, afin de connaître leur influence sur les propriétés catalytiques (activité et sélectivité en diphényle méthane).

- Le catalyseur Mg-Fe-HDL non calciné, montre une meilleure activité catalytique par rapport aux solides Mg-Cr-HDL et Mg-Al-HDL non calcinés.
- L'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL dans la benzylation du benzène par le chlorure de benzyle, dépend fortement de la température de calcination. En effet, le catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 800°C présente de meilleures performances catalytiques comparés aux catalyseurs calcinés à 200 et 600°C.
- L'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL-800 est due probablement à la formation des oxydes métalliques tels que le MgO, Fe₂O₃ et MgFe₂O₄ (spinel).
- Nous avons constaté que le mécanisme réactionnel est différent de celui d'un mécanisme acide classique, habituellement observé dans les réactions de Friedel-Crafts, ce qui supposerait un autre type de mécanisme réactionnel : mécanisme redox. En effet, le cycle Redox est assuré par la réduction et la réoxydation du fer.
- Le mécanisme redox montre une très grande indépendance aux effets électroniques des substituants ainsi qu'aux effets stériques, et par conséquent, ces catalyseurs peuvent être utilisés avec des substrats qui montrent de faibles réactivités.
- Nous avons constaté que ces catalyseurs peuvent être utilisés plusieurs fois dans le processus d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle sans changement significatif de ses propriétés catalytiques (activité et sélectivité en diphényle méthane).

Références bibliographiques:

- [1]- B. Cog, V. Gourves, F. Figueras, *Appl. Catal. A: General*, 100 (1993) 69.
- [2]- T. Cseri, S. Bekassy, S. Rizner, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 98 (1995) 101.
- [3]- K. Bachari, O. Cherifi, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 260 (2006) 19.
- [4]- K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaïchouba, O. Cherifi, and F. Figueras, *J. Catal.*, 221 (2004) 55.
- [5]- K. Bachari, O. Cherifi, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 926.
- [6]- K. Bachari, O. Cherifi, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 253 (2006) 187.
- [7]- H. Hentit, K. Bachari, M.S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J.C. Jumas, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 275 (2007) 158.
- [8]- K. Bachari, O. Cherifi, *Appl. Catal. A: General* 319 (2007) 259
- [9]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, *Appl. Catal A: General* 224 (2002) 51
- [10]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, N.S. Patil, S.K. Bhargava, *Micropor. Mesopor Mater.* 57 (2003) 21
- [11]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 180 (2002) 267
- [12]- N. Tahir, Z. Abdelssadek, D. Halliche, A. Saadi, R. Chebout, O. Cherifi and K. Bachari, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 254
- [13]- J. March, *Advanced Organic Chemistry*. (3rd ed.), Wiley, New York (1985).
- [14]- A. Kirmann, J. Cantacuzene, P. Duhamel, *Chimie Organique*, Armand Colin, Paris (1971).
- [15]- P. Beltrame. *Chim. Ind. (Milan)*, 39 (1957) 270.
- [16]- B. Charton. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1552.
- [17]- K. Bachari, J.M.M. Millet, P. Bonville, O. Cherifi, F. Figueras, *J. Catal* 249 (2007) 52.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail, nous avons synthétisé des catalyseurs de type hydrotalcite ou hydroxydes doubles lamellaires (Mg-Fe-HDL, Mg-Cr-HDL et le Mg-Al-HDL) par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=10).

Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse, à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermique gravimétrique (ATG), l'analyse chimique élémentaire, l'analyse texturale (les mesures de surface par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) et la porosimétrie au mercure), ainsi que la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

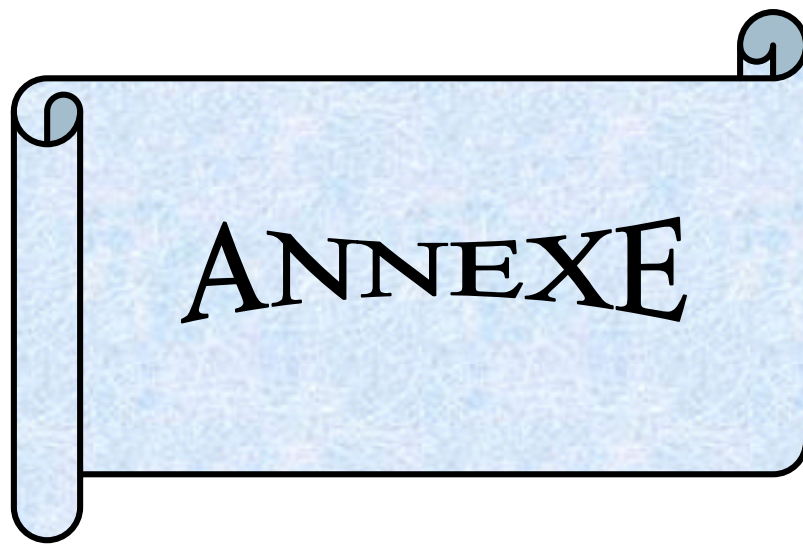
- La technique de diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme la structure de l'hydrotalcite. Les diffractogrammes de RX montrent le spectre caractéristique de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (006) rencontrées dans les composés à structure lamellaire.
- Pour l'échantillon calciné (Mg-Fe-HDL calciné), la diffraction des rayons X montre que la structure de l'hydrotalcite est maintenue à 200°C mais les pics de DRX sont élargis. Cependant, la structure disparaît au delà de 400°C. Après calcination à 600°C, la diffraction des rayons X montre la formation de deux types d'oxydes métalliques, MgO et Fe₂O₃, et à 800°C, la formation de trois types d'oxydes métalliques, MgO, Fe₂O₃ et MgFe₂O₄ (phase spinelle).
- L'analyse thermique (ATD et ATG) montre que la décomposition de nos solides, est caractérisée par deux transitions, la première à basse température correspond à la perte d'eau d'hydratation et au début de la déshydroxylation sans perte de la structure. La deuxième correspond à la déshydroxylation totale et la décomposition des carbonates en CO₂.
- L'analyse chimique par absorption atomique, nous a permis de confirmer le rapport molaire M(II)/M(III) qui est égal à 2. La valeur trouvée est très proche à celle de la valeur théorique.
- La technique BET, montre une grande surface spécifique pour ces solides, et la distribution des rayons des pores confirme que ces solides sont des matériaux mésoporeux.

Conclusion générale

- L'analyse par spectroscopie infra rouge confirme l'obtention des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite.

Ces catalyseurs ont été testés dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle. Plusieurs paramètres ont été élaborés, afin de connaître leur influence sur les propriétés catalytiques (activité et sélectivité en diphényle méthane), à savoir :

- effet de la phase métallique
 - effet de la température de calcination
 - effet de la température de réaction
 - effet du rapport Bz/CIBz
 - effet des substituants
 - effet de la réutilisabilité
- Le catalyseur Mg-Fe-HDL non calciné montre une meilleure activité catalytique par rapport aux solides Mg-Cr-HDL et Mg-Al-HDL non calcinés.
 - L'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL dans la benzylation du benzène par le chlorure de benzyle dépend fortement de la température de calcination. En effet, le catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 800°C présente de meilleures performances catalytiques comparé aux catalyseurs calcinés à 200 et 600°C.
 - L'activation du catalyseur Mg-Fe-HDL-800 est due probablement à la formation des oxydes métalliques tels que le MgO, Fe₂O₃ et le MgFe₂O₄ (spinelles).
 - Nous avons constaté que le mécanisme réactionnel est différent de celui d'un mécanisme acide classique habituellement observé dans les réactions de Friedel-Crafts, ce qui supposerait un autre mécanisme réactionnel de type redox. En effet, le cycle Redox est assuré par la réduction et la réoxydation du fer.
 - Le mécanisme redox montre une très grande indépendance aux effets électroniques des substituants ainsi qu'aux effets stériques, et par conséquent, ces catalyseurs peuvent être utilisés avec des substrats qui montrent de faibles réactivités.
 - Nous avons constaté que ces catalyseurs peuvent être utilisés plusieurs fois dans le processus d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle sans changement significatif de leurs propriétés catalytiques.



ANNEXE

1. Introduction:

L'intérêt principal des caractérisations physico-chimiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés catalytiques. Toutefois, l'établissement de corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les performances d'un catalyseur demandent l'utilisation de techniques de caractérisation in situ permettant de se rapprocher des conditions de la réaction.

Dans notre étude, nous avons développé les techniques de caractérisation physico-chimiques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermique gravimétrique (ATG), l'analyse chimique élémentaire, l'analyse texturale (les mesures de surface par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) et la porosimétrie au mercure), ainsi que la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

2. ANALYSE CHIMIQUE PAR ABSORPTION ATOMIQUE:

2.1. Principe de la technique et le type d'appareil:

Dans la plupart des cas, la composition chimique du produit final s'écarte de celle de la solution. Pour cette raison, nous avons utilisé les méthodes d'adsorption (SSA) (réalisé sur un appareil Perkin Elmer M11100) et celle d'émission atomique dans le plasma (ICP). Expérimentalement, 100mg d'échantillon sont attaqués avec un mélange d'acide chlorhydrique et du acide fluorhydrique jusqu'à « grasse goutte ». La solution est ensuite évaporée puis on effectue une reprise par l'acide chlorhydrique dilué. La solution obtenue est chauffée à l'aide d'un plasma. On mesure alors l'intensité émise (caractéristique de l'élément à doser) de la vapeur atomique produite. Les résultats obtenus avec cette méthode et ceux obtenus par les analyses thermiques vont nous permettre d'exprimer les formules développées de nos solides.

3. TECHNIQUE DE DIFFRACTION DES RAYONS X:

3.1. Principe de la technique:

La méthode des poudres a été utilisée dans ce travail comme technique d'identification des différentes phases constituant nos solides.

Le diffractomètre à poudre comprend un générateur de RX, un goniomètre sur lequel on place l'échantillon et un compteur à gaz.

L'intensité des raies et l'angle de diffraction (2θ) sont donnés directement sur un enregistreur. L'utilisation de la loi de **BRAGG** nous permet d'obtenir les distances interreticulaires (d_{hkl}):

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

λ : longueur d'onde du rayonnement émis par la source.

d_{hkl} : la distance entre les plans cristallographiques ou distance entre deux atomes.

hkl : indice de **BRAGG**.

θ : l'angle d'indice du rayonnement.

D'autre part, chaque substance a un diffractogramme de poudre caractéristique et les fiches d'identités sont rassemblées dans un fichier ASTM (Américain Society For Testing Materials). Il sera donc facile, à l'aide des valeurs mesurées (d_{hkl} et intensité), d'identifier les substances présentes dans nos échantillons.

3.2 Type d'appareil:

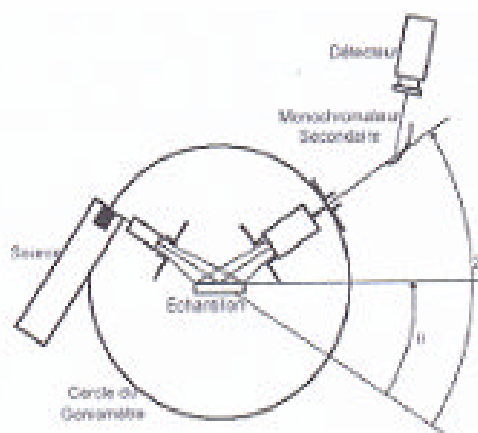
La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Philips **X'PERT** présenté sur la figure-1 , utilisant un rayonnement X monochromateur assuré par une anticathode de cuivre (raie K_{α} , $\lambda= 1,5418 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés selon le programme suivant :

- Angle de balayage : $3^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$,
- Pas en 2θ : 0.033° ,
- Temps de pose : 1,4 s.



(a)



(b)

figure-1: (a) diffractomètre utilisé (Laboratoire AIME, Université Montpellier II), (b) Schéma de principe.

4. TECHNIQUE BET (Brunauer- Emmet- Teller):

4.1. Principe de la technique:

La surface spécifique d'un catalyseur est la surface des pores du solide estimée par gramme de catalyseur. Sa détermination est réalisée par la méthode BET qui consiste à déterminer l'isotherme d'absorption physique de l'azote par le solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz. L'isotherme du point correspondant à la formation d'une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide.

La technique repose sur un traitement du solide à 250°C durant une nuit afin d'éliminer les molécules et autres impuretés adsorbées sur la surface du catalyseur.

Par la suite, on envoi un flux de gaz (N₂) sur l'échantillon refroidi à la température de l'azote liquide (-195°C) jusqu'à atteindre la pression d'équilibre, cette adsorption est régie par la loi :

$$\frac{(P/P_0)}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C-1)}{V_m \times C \times (P/P_0)}$$

P : pression d'équilibre d'adsorption.

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

C : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

V_a : volume de gaz adsorbé à la pression P .

V_m : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche monomoléculaire complète.

On procède au tracé de la transformée linéaire BET en portant $(P/P_0)/V_a (1-P/P_0)$ en fonction de P/P_0 .

Avec : $0.05 < P/P_0 < 0.35$

On obtient une droite de pente $C-1/V_m \times C$ (avec $C-1/C$ voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine est $1/V_m \times C$.

L'aire spécifique (S) du catalyseur est donnée par la relation suivante, ramenée à un gramme de ce catalyseur.

$$S = \sigma N V_m / 22414$$

Connaissant V_m , on peut déterminer S .

Avec :

σ : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée (16.2 \AA^2)

N : nombre d'Avogadro

V_m : exprimé en cm^3/g .

S : exprimé en m^2/g .

4.2. Type d'appareil:

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micrometrics ASAP 2010 présenté sur la figure-2.

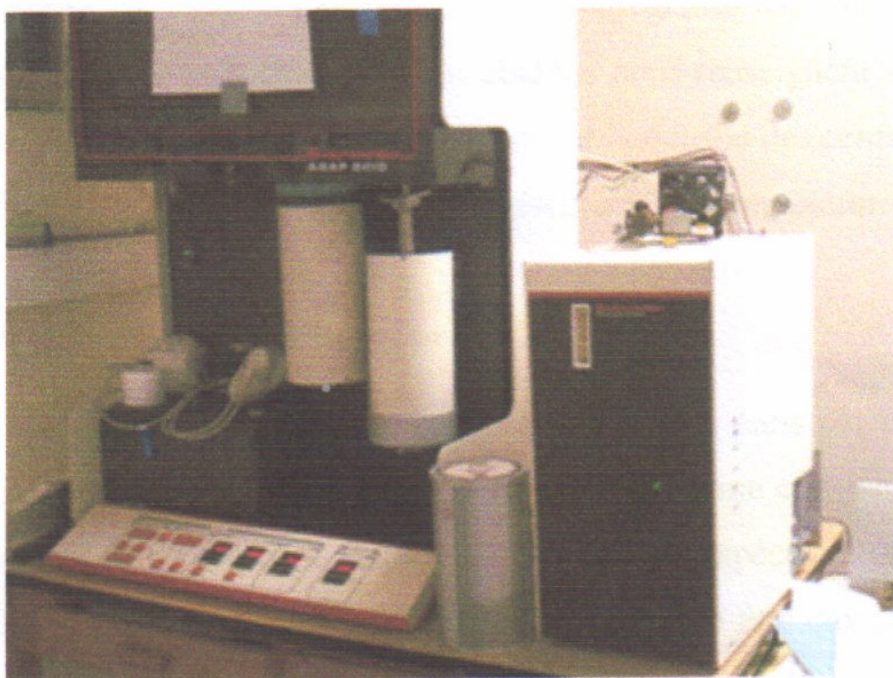


figure-2: appareil ASAP 2010 pour l'obtention d'isotherme d'adsorption (Laboratoire AIME, Université Montpellier II).

5. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR):

5.1. Principe de la technique:

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) est l'une des techniques les plus utilisées en catalyse hétérogène pour caractériser le solide catalytique et identifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger.

Le catalyseur est pressé sous forme de pastille et l'épaisseur doit être de telle sorte que la pastille soit aussi transparente que possible au rayonnement infrarouge. Il faut qu'elle présente un nombre suffisant de sites afin que les espèces adsorbées puissent être détectées.

5.2. Préparation de l'échantillon:

Pour caractériser nos catalyseurs par cette technique d'analyse, les échantillons sous forme de poudre sont pastillés dans du KBr (1mg de l'échantillon dans 150mg de KBr).

5.3. Type d'appareil:

Pour analyser nos catalyseurs, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier type « **Perkin Elmer** » constitué :

- d'une source qui fonctionne à 100°C : son émission représente 75% de celle du corps noir.
- de deux miroirs plans perpendiculaires, l'un fixe, l'autre mobile, qui se déplacent à vitesse constante.
- du miroir tournant qui permet un passage alterné du faisceau et une lame séparatrice qui divise le faisceau lumineux de la source en deux parties.

Les radiations modulées sont ensuite condensées sur le détecteur.

6. ANALYSE THERMIQUE GRAVIMETRIQUE (ATG):

6.1. Principe de la technique:

C'est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température.

6.2. Type d'appareil:

Les mesures ont été réalisées sur une thermobalance SETARAM TG 85-1000°C. Le flux gazeux est de 20 ml. min⁻¹. Le programme de température comprend une montée jusqu'à 800°C, à 5°C.min⁻¹ et un palier de sept heures à cette température.

Un tel appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données.

A la place de la suspente, on peut utiliser une « canne ATD » : il s'agit d'un module d'analyse thermodifférentielle de petite taille qui remplace la suspente. La canne ATD permet de relever la chaleur de réaction, et la balance mesure la variation de masse. On a alors un appareil mixte ATG-ATD. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste donc à mesurer le flux de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon lorsqu'on lui fait subir une variation de température.

7. REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE:

7.1. Appareillage:

La réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle est réalisée, à la pression atmosphérique à une température de 80°C, dans un réacteur en batch. Nous chauffons le mélange réactionnel qui contient le benzène, le chlorure de benzyle, et le n-pentadécane jusqu'à la température de réaction. Nous prélevons un volume de ce mélange, et puis nous introduisons le catalyseur dans le réacteur et après 5 min, nous prélevons un autre volume.

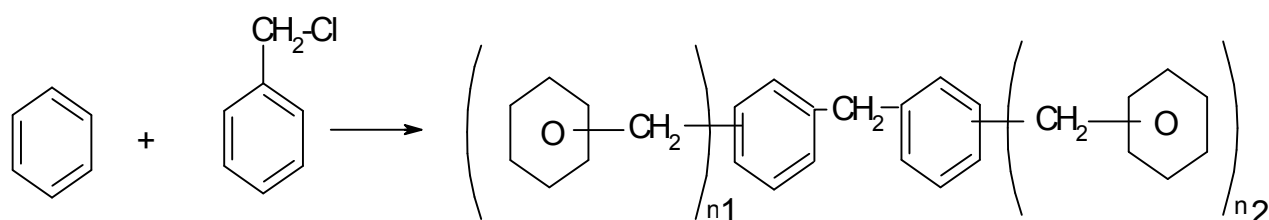
Ensuite, et à chaque 20 min nous prélevons des volumes jusqu'à la conversion totale de chlorure de benzyle. A la fin nous prélevons 0.5µl de la solution par une seringue qui sera injecté dans le chromatographe.

La figure-3 représente le montage du test catalytique.

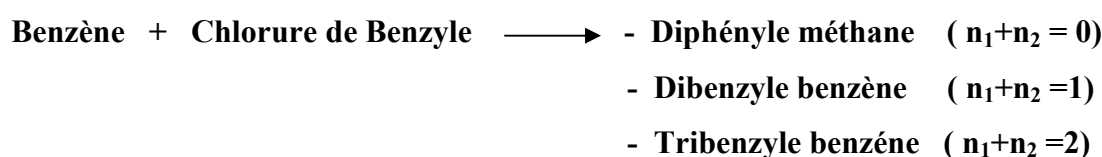


Figure-3: Le montage du test catalytique

La réaction est la suivante :



Dans laquelle n_1 et n_2 valent 0, 1 ou 2 et $n_1 + n_2$ est inférieur ou égal à 3.



Pour corriger les erreurs de calcul, nous avons utilisé un étalon interne. Dans notre cas, nous utilisons le n-pentadécane, parce qu'il a la température d'ébullition la plus proche au chlorure de benzyle.

Le rapport molaire utilisé dans les tests catalytiques est :

Benzène / Chlorure de benzyle = 5 et 15

Chlorure de benzyle / n-pentadécane = 2

7.2. Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse:

L'analyse de nos réactifs et produits est réalisée par chromatographie en phase gazeuse qui a pour but de séparer et analyser nos mélanges gazeux. Pour cela nous avons utilisé :

- 1- Un chromatographe **G.C.H.P 6890**, équipé d'un détecteur d'ionisation de flamme (FID), possédant l'azote comme gaz vecteur.
- 2- Une colonne capillaire de type **HP5MS**, non polaire de faible sélectivité, cette phase tend à séparer les composés selon leur point d'ébullition.
- 3- Un logiciel type Enhanced Chemstation G170 BA, qui sert à présenter et calculer les surfaces des pics des composés gazeux.

7.3. Etalonnage chromatographique:

7.3.1. Conditions d'analyse du chromatographe FID:

Ces conditions sont rapportées dans le tableau suivant :

Tableau-1: conditions d'analyses chromatographiques

Colonne capillaire	<ul style="list-style-type: none"> - HP5MS; - Non polaire ; - Sépare les produits selon leur point d'ébullition.
Température initiale de la colonne	140°C
Température finale de la colonne	280°C
Température du détecteur	300°C
Temps initial	0 min
Temps final	20 min

7.3.2. Analyse qualitative:

7.3.2.1. Détermination des temps de rétention des gaz analysés:

Pour identifier les réactifs et les produits de la réaction, nous avons comparé les temps de rétention à ceux des produits étalonnés au préalable.

Le tableau-2 donne les temps de rétention t_R des produits et des réactifs de la réaction, obtenu sur le FID.

Tableau-2: Temps de rétention des produits et réactifs (FID)

Réactifs	Benzène (Bz)	Chlorure de benzyle (ClBz)	n-pentadécane C₁₅	Diphényle méthane (DPM)
t_R (min)	2,14	2,67	3,7	6,5

7.3.3. Analyse quantitative:

7.3.3.1. Calcul des facteurs de réponse Kfi des gaz analysés:

Le facteur de réponse d'un composé « i » est la réponse du chromatographe FID vis à vis de ce composé. On a déterminé le facteur de réponse de chaque élément contenu dans nos mélanges réactionnels et produits en effectuant des étalonnages à l'aide de bouteilles étalons.

Le tableau-3 rapporte les valeurs des Kfi déterminées par étalonnage chromatographique.

Tableau-3: Valeurs des Kfi déterminées par étalonnage chromatographique :

Elément	Kfi
Bz	0,7
CIBz	0,9
C ₁₅	0,8
DPM	1,4

7.3.4. Mise en oeuvre du test catalytique:

7.3.4.1. Activation du catalyseur: ou prétraitement du catalyseur qui consiste à calciner (prétraiter) le catalyseur sous air avec un débit de 2 l/h à la pression atmosphérique pendant 2 h. La température de calcination étant de 150°C. Cette température est atteinte après 30min de chauffage. Le but de cette méthode est de désorber complètement l'eau existant sur la surface du catalyseur.

7.3.4.2. Formules de calculs utilisées:

7.3.4.2.1. Conversion du chlorure de benzyle:

La formule qui donne la conversion du chlorure de benzyle est la suivante :

$$\text{Conv}_{\text{CIBz}} = (S_{0\text{CIBz}} - S_{f\text{CIBz}}) / (S_{0\text{CIBz}})$$

Avec:

$$S_{0\text{CIBz}} (\text{corrigé}) = (S_{\text{CIBz}})_0 / (S_{\text{étalon}})_0$$

$$S_{f\text{CIBz}} (\text{corrigé}) = (S_{\text{CIBz}})_f / (S_{\text{étalon}})_f$$

7.3.4.2.2. Sélectivité:

La sélectivité en diphényle méthane [carbone] est estimée par la loi suivante :

$$\text{Sélectivité DPM} = ([\text{C}]_{\text{DPM formé}}) / \Delta [\text{C}]_{\text{CIBz disparu}}$$

Avec :

$$\Delta [\text{C}]_{\text{disparu}} = [\text{C}] \text{ en mole de CIBz initial} - [\text{C}] \text{ en mole CIBz final.}$$

$$[\text{C}]_{\text{CIBz}} = S_{\text{corrigé de CIBz}} / K_{f\text{CIBz}}$$

$$[\text{C}]_{\text{DPM}} = S_{\text{corrigé de DPM}} / K_{f\text{DPM}}$$

$$S_{\text{corrigé CIBz}} = S_{\text{CIBz}} \times (S_{\text{étalon}})_0 / (S_{\text{étalon}})_f$$

$$S_{\text{corrigé DPM}} = S_{\text{DPM}} \times (S_{\text{étalon}})_0 / (S_{\text{étalon}})_f$$