République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique École Nationale Polytechnique (ENP)





École doctorale Ingénierie et Environnement Option : Biotechnologie et Environnement

MEMOIRE Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

Réalisé Par :

M^{lle} KERCHICH Souad

Thème

Application de Nouveaux Matériaux Catalytiques à la Réaction d'Alkylation du Toluène

Soutenu devant le jury

M^r MAMERI Nabil M^r BACHARI Khaldoun M^r LOUNICI Hakim M^r SAADI Adel M^r Ghrib Hocine M^r CHEBOUT Radouane Président Promoteur Examinateur Examinateur Examinateur Invité Professeur –ENP. Directeur de recherches - CRAPC. Professeur -UMMTO-l'ENP. Maître de Conférences A-USTHB- CRAPC. Maître de Conférences A- ENP. Maître de Recherches-B-CRAPC.

février 2011 ENP.10, Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger.



|--|

Chapitre. I: Etude bibliographique

Partie. I : Généralités sur la catalyse	.4
I.1. Introduction	4
I.2.La catalyse	4
I.2.1.Principe de la catalyse	.4
I.2.2. Définition d'un catalyseur	4
I.3. Catalyse homogène et catalyse hétérogène	5
I.3.1.Catalyse homogène	.5
I.3.2.Catalyse hétérogène	.4
I.4.Propriétés	6
Partie. II : Généralité sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs)	.6
II.1.Introduction	.6
II.2. Bref historique	7
II. 3.Nomenclature	9
II. 4. Structure et propretés des matériaux Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)	9
II.4.1. Structure des hydroxydes doubles lamellaires	.9
II.4.2. Formule générale de l'hydrotalcite et sa composition chimique	11
II.4.2.1. Nature des feuillets (Nature des cations M (II) et de M (III))1	.3
II.4.2.2.Les valeurs de x	14
II.4.2.3. Nature des anions (A ⁿ⁻) dans l'espace interfeuillet	14
II.4.2.4. Affinité des anions pour HDLs	15
II.4.2.5. Influence du domaine interfeuillet	15
II.4.3.Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)	16
II.5. Différentes méthodes de synthèse du matériau HDL	19
II.5.1.Coprécipitation directe)
II.5.2.Echange anionique	20
II.5.3.Méthode d'imprégnation	21
II.6. Applications des hydrotalcites	21
Partie III. Réactions de Friedel-Crafts	23
III.1.Introduction	23
III.2. Aperçu bibliographique sur les réactions de type Friedel-Crafts	23

III.3. Historique	.23
III.4. Mécanisme de la réaction	.24
III.4.1. Alkylation et Acylation de Friedel-Crafts	.26
III.5. Applications des réactions de Friedel-Crafts	.27
III.6. Réaction d'Alkylation du toluène par le chlorure de benzyle	.28
III.6.1. Les catalyseurs utilisés dans les réactions de Friedel-Crafts	.29
Références bibliographiques	31

Chapitre II: Techniques Expérimentales

Partie. I : Description des différentes techniques physico chimiques	d'analyses
utilisées	34
I.1.Introduction	34
I.2. L'analyse chimique par absorption atomique	35
I.2.1.Principe	35
I.2.2.Appareillage et mode opératoire	
I. 3.Diffraction des rayons X	
I.3.1.Principe	
I.3.2.Appareillage et mode opératoire	40
I.4.La technique BET (Brunauer- Emmet- Teller)	40
I.4.1.Principe	41
I.4.2.Appareillage et mode opératoire	42
I. 5.Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IR)	42
I.5.1.Principe	43
I.5.2.Appareillage et mode opératoire	43
I.6.Analyse thermique	44
I.6.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	44
I.6.1.1. Principe	44
I.6.1.2.Appareillage	45
I.6.2. L'analyse thermique différentielle (ATD)	46
I.6.2.1. Principe	46
Partie. II : Description du test-catalytique : La réaction d'alkylation du tolu	iène par le
chlorure de benzyle	47
II.1.Mise en œuvre de test catalytique	47

II.1.1.Réaction catalytique	47
II.1.2.Activation du catalyseur	49
II.2. Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par chromatographie	en phase
gazeuse	50
II.2.1. Etalonnage chromatographique	50
II.2.1.1. Conditions d'analyse du chromatographe FID	50
II.2.1.2. Analyse qualitative	51
II.2.1.3. Analyse quantitative	51
II.2.2. Formules de calculs utilisées	
II.2.2.1. Conversion du chlorure de benzyle	52
II.2.2.2.Sélectivité	52
III. Etude cinétique et mécanistique	
Références bibliographiques	56

Chapitre. III: Résultats et Discussion

I. Préparation et Caractérisation des catalyseurs	57
I.1. Préparation des catalyseurs	57
I.1.2.Préparation de Mg-AL-HDL et Fe-Mg-AL-HDL par la méthode de	co-
précipitation	57
I.1.3. Préparation de Fe/Mg-AL-HDL par la méthode d'imprégnation	58
I.1.4. Préparation de Fe (citrate)-Mg-AL-HDL par la méthode d'intercalation	58
I.1.4.1. Synthèse des complexes	58
I.1.4.2. Synthèse de la HDL hybride Fe (citrate)-Mg-AL-HDL	60
II. Caractérisation des catalyseurs	60
II.1. Analyse chimique	61
II.2. Surface spécifique (Technique de Brunauer, Emmet et Tellet (BET))	61
II.3. Analyse thermique différentiel et Thermogravimétrique (ATD /ATG)	63
II.4. Diffraction de Rayons X des solides (DRX)	66
II.4.1.Les échantillons non calcinés	66
II.4.2.Les échantillons calcinés	70
II.5. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	70
II. Réactivité : Etude de la réaction d'alkylation du toluène par le chloru	re de
benzyle	72
II.1.Introduction	72

II. 2.Prétraitement des catalyseurs73	;
II.3. Résultats et discussion	3
II.3.1. Effet de l'ajout du Fer par différentes méthodes de synthèse sur les performances	S
catalytiques du solide Mg-Al-HDL73	3
II.3.2. Effet de la calcination sur les performances catalytiques du solide Fe (citrate)-Mg	-
Al-HDL	
II.4. Etude cinétique et mécanistique	5
II.4.1. Effet de la température de réaction76	5
II.4.2. Energie apparente d'activation	3
II.4.3. Effet du rapport molaire Tol/ClBz	
II.4.4. Influence des effets électroniques et stériques sur la réactivité81	1
II.4.4.1. Rappels sur les effets électroniques et stériques8	1
II.4.4.2. Effet des substituants	
II.4.4.3. Mécanisme réactionnel)
II.4.5. Effet de la réutilisabilité91	_
Références bibliographiques94	ŀ
Conclusion Générale96	5

Liste des abréviations

HDL : hydroxydes doubles lamellaires.

HTlc : Composé comme hydrotalcite.

HT: Hydrotalcite naturel.

M : Métal (Fe, Mg, AL,....).

Fe/Mg-AL-HDL: Fer supporté sur l'hydrotalcite Mg-AL-HDL par la méthode d'imprégnation.

Mg-Al-HDL_{nc}: Mg-Al-HDL non calciné.

M-Mg-Al-HDL-600 : M-Mg-Al-HDL calciné à 600°C.

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique

BET : Technique de Brunauer, Emmet et Tellet.

ATD et ATG : Analyse thermique différentiel et Thermogravimétrique.

DRX : Diffraction de Rayons X des solides.

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier.

CPG : chromatographie en phase gazeuse.

Kfi : Le facteur de réponse d'un composé « i » est la réponse du chromatographe FID vis à vis de ce composé.

t_R: temps de rétention des produits et des réactifs de la réaction, obtenu sur Par CPG.

M (II)/M (III) : Rapport molaire entre M (II) et M (III).

m_{cat} : la masse de catalyseur introduit a la réaction.

Tol: Toluène.

ClBz : chlorure de benzyle

BTol : Benzyle Toluène.

o-BTol, m-BTol, p-BTol: Distribution des isomères :ortho Benzyle Toluène, méta Benzyle Toluène, para Benzyle Toluène.

 $T_{r\acute{e}a}$: Température de réaction.

ConvClBz : Conversion du chlorure de benzyle.

[C] : La concentration du chlorure de benzyle en mole par litre.

 S_0 : La surface initiale de produit de réaction

 $\mathbf{S}_{\mathbf{f}}$: La surface finale de produit de réaction.

Liste des tableaux

Tableau-I.1: Rayons ioniques de quelques cations (en nm)
Tableau-II.1: conditions d'analyses chromatographiques
Tableau-II.2: Temps de rétention des produits et réactifs (FID)
Tableau-II.3:ValeursdesKfidéterminéesparétalonnage
chromatographique
Tableau-III.1: Les rapports expérimentaux de nos solides calcinés61
Tableau-III.2: Résultats d'analyses texturales des hydrotalcites calcinés à 600°C62
Tableau-III.3: pertes de masse expérimentales à basse température et haute température
d'après les analyses thermique des phases pour les catalyseurs préparés63
Tableau-III.4: distances réticulaires (003), (110) et les paramètres de maille c et a
correspondants des hydrotalcites67
Tableau-III.5: Les propriétés catalytiques des solides non calcinés Mg-Al-HDL _{nc} , Fe-Mg-Al-
HDL_{nc} , Fe/Mg-Al-HDL _{nc} et Fe (citrate)-Mg-Al-HDL _{nc} à 80°C, rapport molaire Tol/ClBz = 15
et $m_{cat} = 0.1g74$
Tableau-III.6: Influence de la calcination sur l'alkylation de toluène en présence du solide Fe
(citrate)- Mg-Al-HDL à 80° C avec un rapport molaire Tol/ClBz=15 et m _{cat} =
0,1g75
Tableau-III.7: Propriétés catalytiques du catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 à
différentes températures de réaction : 60, 70 et 80°C avec un rapport molaire Tol/ClBz=15 et
m _{cat} =0.1g
Tableau-III.8 : L'influence du rapport molaire Tol/ClBz pour la l'alkylation du Toluène à
80°C pour le solide Fe (citrates)-Mg-Al-HDL-60077
Tableau-III.9: Les constantes σ^+ pour les différents substituants utilisés ainsi que les effets
électroniques observés pour différents groupements
Tableau-III.10: L'effet du substitution sur les propriétés catalytiques du catalyseur
Fe(citrate)-Mg-Al-HDL-600 à 80°C, et avec un rapport Substrat/ClBz=1585
Tableau-III.11: Les paramètres Es tabulés par Charton 88
Tableau-III.12: Effet de la réutilisation du catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 dans la
l'alkylation du Toluène par chlorure de benzyle à 80°C, Tol/ClBz=15 et
m _{cat} =0.1g

Liste des figures

Figure-I.1: Brucite	8
Figure-I.2: Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ , 4H ₂ O	8
Figure-I.3 : Ray-X de la structure d'hydrotalcite	9
Figure-I.4: la structure de la brucite Mg (OH) 2	10
Figure-I.5: la structure d'hydrotalcite Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃), 4H ₂ O	10
Figure-I.6: Agencement des atomes dans la couche octaédrique	11
Figure-I.7: Schéma présente les liaisons d'hydrogène	.11
Figure-I.8: Schéma représentant les différents constituants de l'hydrotalcite	12
Figure-I.9: Représentation de la structure des composés type hydrotalcite	.13
Figure-I.10: Cycle thermique des différentes étapes de la reconstruction des hydroxy	des
doubles lamellaires (HDL)	17
Figure-I.11: Intercalation par substitution des anions	.17
Figure-I.12: Schéma présente la structure des HDL après calcination aux températion	ures
élevées	.18
Figure-I.13: La structure du spinelle	18
Figure-I.14: Exemples de matériaux préparés par la méthode de co-précipitation	
(A): NiMgAl-CO ⁻² ₃ , (B): MgAl-NiY ⁻	20
Figure-I.15: La préparation de MgAl-NiY-2 par la méthode d'écha	inge
anionique	21
Figure-I.16: Les principales applications des hydrotalcites	22
Figure-I.17: Schéma réactionnel de la substitution électrophile sur un no	yau
benzénique	.24
Figure-I.18: Diagramme d'énergie potentielle représentant le processus réactionnel de	e la
Substitution électrophile du noyau aromatique	25
Figure-I.19: Mécanisme simplifié des réactions de Friedel-Crafts avec un halogénure	e de
métal (acide de Lewis) comme catalyseur	.26
Figure-I.20: Schéma réactionnel de la réaction d'alkylation de Frie	del-
Crafts	26
Figure-I.21: Schéma réactionnel de la réaction d'acylation de Frie	del-
Crafts	27
Figure-I.22: Produits de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure	de
benzyle	.28

Figure-II.1: Differences techniques utilisées pour la caracterisation des
hydrotalcites
Figure-II.2: Standard courbe des solutions aqueuses (concentration en ppm) (courbe
d'étalonnage)
Figure-II.3: Loi de Bragg
Figure-II.4: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons40
Figure-II.5: Principe de fonctionnement d'un spectromètre à Transformation de Fourier
(IR)44
Figure-I.6 : Principe de fonctionnement du système ATD
Figure-II.7: Le montage du test catalytique
Figure-II.8: Produits de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de
benzyle
FigureII.9: Réacteurs utilisés Pour le prétraitement
FigureII.10: Four de prétraitement
FigureII.11: Débitmètre à film de savon
Figure-III.1 : Titrage de la solution $Fe(NO_3)_24H_2O~0.1M$ par une solution de NaOH 0.5M en
absence et en présence de citrate
Figure-III.2 : Isotherme d'adsorption-désorption de Mg-Al-HDL calciné à
600°C63
Figure-III.3 :Thermogramme de Mg-Al-HDLnc 64
Figure-III.4 :Thermogramme de Mg-Fe-Al-HDLnc
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc65
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc65Figure-III.6: Thermogramme de Fe (citrate) -Mg-Al-HDLnc65
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc.65Figure-III.6: Thermogramme de Fe (citrate) -Mg-Al-HDLnc.65Figure-III.7: Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné.68Figure-III. 8: Spectre DRX du solide Fe-Mg-Al-HDL non calciné.68
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc.65Figure-III.6: Thermogramme de Fe (citrate) -Mg-Al-HDLnc.65Figure-III.7: Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné.68Figure-III.8: Spectre DRX du solide Fe-Mg-Al-HDL non calciné.68Figure-III.9: Spectre DRX du solide Fe/Mg-Al-HDL non calciné.69
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc.65Figure-III.6: Thermogramme de Fe (citrate) -Mg-Al-HDLnc.65Figure-III.7: Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné.68Figure-III.8: Spectre DRX du solide Fe-Mg-Al-HDL non calciné.68Figure-III.9: Spectre DRX du solide Fe/Mg-Al-HDL non calciné.69Figure-III.10: Spectre DRX du solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL non calciné.69
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc .65 Figure-III.6: Thermogramme de Fe (citrate) -Mg-Al-HDLnc .65 Figure-III.7: Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné .68 Figure-III.8: Spectre DRX du solide Fe-Mg-Al-HDL non calciné .68 Figure-III.9: Spectre DRX du solide Fe/ Mg-Al-HDL non calciné .69 Figure-III.10: Spectre DRX du solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL non calciné .69 Figure-III.11: a-Spectres DRX de Fe (citrate)-Mg-Al-HDL, (+) Mg(Al)O, (x) Fe ₂ O ₃ ; b. Spectres DRX de Mg-Al-HDL 70 Figure-III.12: Spectre infra-rouge du solide Mg-Al-HDLnc .71 Figure-III.13: Produits de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc. .65 Figure-III.6: Thermogramme de Fe (citrate) -Mg-Al-HDLnc. .65 Figure-III.7: Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné. .68 Figure-III.8: Spectre DRX du solide Fe-Mg-Al-HDL non calciné. .68 Figure-III.9: Spectre DRX du solide Fe/ Mg-Al-HDL non calciné. .69 Figure-III.10: Spectre DRX du solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL non calciné. .69 Figure-III.11: a-Spectres DRX de Fe (citrate)-Mg-Al-HDL, (+) Mg(Al)O, (x) Fe ₂ O ₃ ; b. Spectres DRX de Mg-Al-HDL. 70 Figure-III.12: Spectre infra-rouge du solide Mg-Al-HDLnc. .71 Figure-III.13: Produits de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle. .72
Figure-III.5 :Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc. .65 Figure-III.6: Thermogramme de Fe (citrate) -Mg-Al-HDLnc. .65 Figure-III.7: Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné. .68 Figure-III.8: Spectre DRX du solide Fe-Mg-Al-HDL non calciné. .68 Figure-III.9: Spectre DRX du solide Fe/ Mg-Al-HDL non calciné. .69 Figure-III.10: Spectre DRX du solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL non calciné. .69 Figure-III.11: a-Spectres DRX de Fe (citrate)-Mg-Al-HDL, (+) Mg(Al)O, (x) Fe ₂ O ₃ ; b. Spectres DRX de Mg-Al-HDL. 70 Figure-III.12: Spectre infra-rouge du solide Mg-Al-HDLnc. .71 Figure-III.13: Produits de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle. .72 Figure-III.14: Effet de l'ajout du Fer sur la conversion du chlorure de benzyle .72

Figure-III.15 : Estimation de l'énergie apparente d'activation pour l'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle sur le solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600......79 Figure-III.16: Influence de la température de réaction sur la conversion du chlorure de benzyle pour le catalyseur Fe-Mg-Al-HDL préparé la méthode par Figure-III.17: Effet du rapport molaire Tol/ClBz sur la conversion du chlorure de benzyle Figure-III.18: Graphique de Hammett pour l'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle sur le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600: 1 : Benzène ; 2 : Toluène ; 3 : P-Figure-III.19: Graphique de Taft pour l'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle sur catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600: 1: Benzène; 2: Toluène; le 3: Figure-III.20: Effet de la réutilisation sur la conversion du chlorure de benzyle dans l'alkylation du toluène du catalyseur Fe-Mg-Al-HDL préparé par la méthode



La fragilité de l'écosystème est devenue un sujet de préoccupation non plus national, mais mondial. Néanmoins, depuis plusieurs décennies déjà la communauté scientifique tente de développer des procédés, de synthétiser des molécules, d'élaborer des matériaux de manière plus sûre et plus efficace en considérant les notions d'économie d'énergie et de développement durable.

La chimie verte est un très bon exemple de la volonté affiché par les chercheurs pour répondre aux besoins sociétaux dans un souci de respect de l'environnement. Quelqu'il en soit, pour faire face à ce défit scientifique majeur, la pluridisciplinarité est incontournable.

La science de la catalyse traduit clairement la volonté de produire rapidement en minimisant les étapes de synthèse. L'étude de matériaux catalytiques et de leurs propriétés est donc devenue un thème stratégique dans l'industrie pétrochimique, agroalimentaire ou pharmaceutique. Depuis plusieurs années maintenant la catalyse s'intéresse aussi à développer des procédés efficaces pour la dépollution.

A cet effet, les procédés catalytiques ont connu un développement important au cours des dernières années, pour satisfaire les besoins sociétaux en matière d'environnement, il est devenu difficile de trouver un processus de synthèse en industrie chimique qui, directement

ou indirectement, n'utilise pas de catalyseurs. La recherche dans ce domaine ne cesse de croître pour trouver ou inventer de nouveaux catalyseurs plus efficaces en terme de réduction de temps de réaction, de conversion et de sélectivité, mais aussi pour œuvrer vers une chimie « verte » utilisant moins de solvant, moins d'énergie et diminuant les rejets des industries chimiques.

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 utilisés dans la catalyse homogène, on utilisant des acides de Lewis dans la phase liquide tels que : FeCl₃, ou des chlorures des métaux de transition ou de terres rares, en quantité au mois 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. Cependant, l'utilisation des solides basiques dans la réaction d'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle reste rare. Parmi ces solides basiques, les hydrotalcites ; qui sont connus également sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ou argiles anioniques, 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 dû à la production de différentes couches de cations et d'anions de couche intercalaire par chimie de synthèse.

Dans le présent travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux basiques de type hydrotalcites : Fe-Mg-Al-HDL préparés par différentes méthodes de synthèse et testés dans la réaction d'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre grands chapitres :

- + Nous commençons ce travail par une introduction générale.
- Le chapitre I est constitué d'une revue bibliographique où l'on présentera d'une manière générale la catalyse, les hydroxydes doubles lamellaires et les réactions de Friedel-Crafts, en particulier l'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle, ainsi que les différentes méthodes de préparation des catalyseurs utilisés.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques d'analyses physicochimiques utilisées au cours de ce travail pour la caractérisation de nos échantillons ainsi que les conditions opératoires du test catalytique.
- le troisième chapitre traite les résultats et discussions à savoir : les différentes méthodes de préparation des solides catalytiques, ainsi que le protocole d'essais des tests catalytiques ; les résultats et discussion des caractérisations de nos échantillons, par différentes techniques physiques; les résultats et discussion des différents paramètres catalytiques relatifs à la réaction d'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle en présence de catalyseurs de type hydrotalcites.
 - + Et nous terminons ce travail par une conclusion générale.



Etude Bibliographique

Partie I. Généralités sur la catalyse

I.1. Introduction :

La catalyse est une science pluridisciplinaire née au début du XIXéme siècle. En 1835, J.J. Bezelius (1779 – 1848) a introduit le nom « catalyse », issu des noms grecs lysein (casser) et Kata (vers le bas). La compréhension des phénomènes catalytiques a par la suite nettement progressé avec le développement de méthodes de mesure des vitesses des réactions et avec les travaux de S.Arrhenius [1, 2]. La catalyse a connu des développements considérables, la première application industrielle de la catalyse fut la synthèse de l'ammoniaque en 1910 (F.Haber, 1868 – 1934, prix Nobel en 1919). [3]

I.2.La catalyse :

I.2.1.Principe de la catalyse :

La catalyse a une action cinétique et non pas thermodynamique. En d'autres termes, si une réaction n'est pas faisable ($\Delta G > 0$), elle ne sera pas activée sous catalyse.

En revanche, le catalyseur pourra activer une réaction possible en diminuant l'énergie de l'état intermédiaire, voire en passant par plusieurs états intermédiaires d'énergie plus faible.

I.2.2. Définition d'un catalyseur :

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique à une température donnée sans subir globalement de modification. Il participe à la réaction mais il n'est pas consommé; c'est à la fois un réactif et un produit de la réaction. Il subsiste intégralement à la fin de la réaction. Un catalyseur est un composé chimique capable a modifié seulement la cinétique car il impose un chemin réactionnel particulier aux molécules en réaction. Il doit être retrouvé inaltéré à la fin de la réaction.

Par ailleurs, il n'est pas utile d'introduire le catalyseur en quantité équimolaire car, il est consommé et régénéré selon un cycle réactionnel. Les enjeux de la catalyse sont de réaliser des transformations « irréalisables » car cinétiquement trop lentes, de trouver des transformations en peu d'étapes de synthèse (gain de temps, de coût, ...), d'activer des molécules « inertes » comme certains gaz, de permettre une induction asymétrique dans la synthèse.

4

En plus de modifier la vitesse de réaction, le choix d'un catalyseur peut reposer sur d'autres paramètres, on peut citer :

- La sélectivité : un catalyseur sélectif va favoriser la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires.
- La durée de vie : le catalyseur doit pouvoir demeurer intact après plusieurs cycles de réaction.

. Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun est adapté aux réactions souhaitées. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.

I.3. Catalyse homogène et catalyse hétérogène :

I.3.1.Catalyse homogène :

Lorsque le catalyseur et les réactifs sont tous gazeux ou tous en solution (dans l'eau ou dans un autre solvant), on parle de catalyse homogène. Le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une phase, c'est-à-dire lorsqu'ils constituent un mélange homogène, mélange dont on ne peut distinguer les différents constituants.

I.3.2.Catalyse hétérogène :

Une catalyse est hétérogène si le catalyseur et les réactifs ne forment pas un mélange homogène. Dans ce cas le catalyseur est solide tandis que les réactifs sont gazeux ou solution aqueuse (liquides). Les réactifs et le catalyseur n'évoluent alors pas dans la même phase, le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits. Dans ce cas le catalyseur hétérogène formant une phase distincte avec les réactifs.

Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène :

• Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel, donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants.

• Le catalyseur solide est moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.). Ce type de catalyse est extrêmement important pour l'industrie.

5

I.4.Propriétés :

• Action cinétique :

Un catalyseur ne peut pas rendre possible une réaction thermodynamiquement impossible. Il ne fait qu'augmenter la vitesse de réaction ; c'est une action cinétique.

• Aspect énergétique :

La réaction est possible mais sa cinétique est très lente et peut même ne pas se produire (état métastable).La présence du catalyseur diminue l'énergie d'activation et permet des vitesses parfois plusieurs millions de fois supérieures.

• Une utilisation en petite quantité :

Lorsqu' une transformation chimique est achevée, le catalyseur utilisé est (théoriquement) retrouvé intact. Une faible quantité de catalyseur suffit donc, en général, pour transformer une grande quantité de réactif à une vitesse satisfaisante.

• Sélectivité :

Un catalyseur peut permettre une transformation afin d'obtenir un produit plutôt qu'un autre. On dit alors qu'il est sélectif. Cette propriété d'un catalyseur est sa sélectivité. Un catalyseur spécifique d'un seul type de réaction n'est pas forcément très sélectif. Un catalyseur doit donc être très efficace, c'est-à-dire : accélérer grandement la réaction pour la quelle il est utilisé.

Partie II. Généralité sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs)

II.1.Introduction :

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

physico-chimiques qu'ils présentent et par conséquent leurs nombreuses applications dans différents domaines tels que, la catalyse, l'environnement, la pharmacie etc..... [4,5].

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 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.

II.2. Bref historique:

L'hydrotalcite est un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium, c'est le premier hydroxyle lamellaire naturel (figure-I.2) fut découvert en 1842 en Suède. C'est un solide qui se présente sous forme de poudre blanche ressemblant au talc. Il fut synthétisé pour la première fois par Feitknecht" en 1942. Plus tard, Manasse présenta pour la première fois une formule chimique générale (Mg₆Al₂(OH) ₁₆CO₃, 4H₂O) de l'hydrotalcite et remarqua le rôle si important que jouent les carbonates dans l'obtention de la structure hydrotalcite [6]. 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-I.1 : Brucite



Figure-I.2: Mg₆Al₂ (OH) ₁₆ CO₃, 4H₂O



Plus tard, Aminoff et Broomé ont pu grâce à la technique de diffraction de rayons X, identifier l'obtention de la structure double lamellaire des hyrotalcites comme le montre la figure-I.3 et purent identifier du même coup l'existence de deux polytypes d'hydrotalcites, notés Hexagonal (2H) et rhomboédrique (3R). [7].



Figure-I.3 : Ray-X de la structure d'hydrotalcite. [7]

Par ailleurs, ce n'est qu'un 1971, que Miyata et al [8], purent publier leurs premiers travaux concernant la synthèse de ce type de matériaux.

II. 3.Nomenclature :

D'une manière générale, la littérature rapporte que ces solides sont notés comme suit :

HDL : hydroxydes doubles lamellaires [7].

HTlc : Composé comme hydrotalcite [7].

HT: Hydrotalcite natural: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3$, $4H_2O$ [6, 7].

II.4. Structure et propretés des matériaux Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) :

II.4.1. Structure des hydroxydes doubles lamellaires :

Les matériaux étudiés sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux MII et MIII. Structurellement, les hydroxydes doubles lamellaires sont très semblables à la brucite [Mg (OH) 2] (figure-4, 5). 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

Chapitre I : Etude bibliographique

partageant leurs bords, les feuilles empilant sur l'un et l'autre par l'intermédiaire des liens d'hydrogène [7,26-10,13]. Les hydroxydes doubles lamellaires s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle Mg₆Al₂(OH) ₁₆(CO₃) ,4H₂O, dans laquelle des cations Mg²⁺ sont remplacés par des cations Al³⁺, ayant pour résultat un excès de charge positive sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au rapport x = M(III)/(M(II) + M(III)). La neutralité électrique globale est assurée par des espèces anioniques (Aⁿ⁻) intercalées dans l'espace interfeuillet, conjointement à des molécules d'eau. Les anions les plus rencontrés dans l'espace interfoliaire des hydroxydes doubles lamellaires sont les ions carbonates [7,11-12].



Figure-I.4 : la structure de la brucite Mg (OH) 2



Figure-I.5: La structure d'hydrotalcite Mg₆Al₂ (OH) ₁₆ (CO₃), 4H₂O [14].

Les cations Mg⁺² et Al⁺³ occupent des octaèdres qui partagent leurs sommets de manière à former des couches (figure-I.6) qui, empilées les unes sur les autres sont liées par des liaisons hydrogène de faible interaction (figure-I.7). [15,16]



Figure-I.6 : Agencement des atomes dans la couche octaédrique



Figure-I.7: Schéma présente les liaisons d'hydrogène [7].

II.4.2. Formule générale de l'hydrotalcite et sa composition chimique :

Dans l'hydroxyde double lamellaire, une fraction du métal divalent est substituée par un métal trivalent générant ainsi une charge positive. Cet excès de charge est neutralisé par la formation d'une structure lamellaire dans laquelle les couches positives ordonnées sont séparées les unes

Chapitre I : Etude bibliographique

des autres par une couche désordonnée constituée d'anions et de molécules d'eau. La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent. C'est pour cette raison que ces composés sont également connus comme hydroxydes mixtes organisés en couches dont l'anion est situé dans la région inter lamellaire [7, 16].

La formule générale de la structure des (HDL) est :

$$[{M^{+2}}_{1\text{-}x}\,{M^{+3}}_x\,(OH)_2)\,[(A^{\text{-}n})_{x/n},\,m\,H_2O]$$

n : Charge de la couche.

m : est le nombre de molécules d'eau présentes dans les couches d'hydrotalcite [7, 17, 18, 19] : figure –I.8.

 A^{n-} : est un anion échangeable de couche intercalaire comme le : CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^{-} , SO_4^{-} etc



Figure-I.8: Schéma représentant les différents constituants de l'hydrotalcite.

La structure d'hydrotalcite à trois dimensions est représentée sur la figure-I.9.



Figure-I.9: Représentation de la structure des composés type hydrotalcite.

II.4.2.1. Nature des feuillets (Nature des cations M (II) et de M (III)):

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium (\mathbf{M}^{+2}) et d'aluminium (\mathbf{M}^{+3}) , comme dans l'hydrotalcite naturelle. Néanmoins, d'autres cations peuvent être associés [7, 16,20] :

Où

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 prés du Mg^{2+} et Al^{3+} . Le tableau-1 donne les rayons ioniques de quelques cations qui peuvent être incorporés dans HDL, classés par rayons ioniques croissants :

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

Tableau-I.1: Rayons ioniques de quelques cations (en nm)

II.4.2.2.Les valeurs de x :

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 ; La structure d'hydrotalcite peut exister pour des valeurs de x comprises dans la gamme (0,1-0,5). Cependant, certains travaux, ont montré qu'il n'était possible de l'obtenir que dans la gamme 0,2 $\le x \le 0,33$.

$$X = \frac{M^{+3}}{M^{+2} + M^{+3}}$$
 [20, 21]

II.4.2.3. Nature des anions (Aⁿ⁻) dans l'espace interfeuillet :

L'espace interfeuillet et les propriétés physico-chimiques du matériau sont définis par la nature des anions qui le constituent. Actuellement 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:

2)- Les divers carboxylates organiques, sulfates, sulfonâtes ;

3)- Anions polymères ;

4)- Anions sous forme de complexe(Cyanocomplexes (en électrochimie)): $[Fe (CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Mo (CN)_8]^{-4}$[7, 21, 22].

5)- Isopolyoxométallates et hétéropolyoxométallates ;

6)- Quelques anions biochimiques ;

7)- Hétéropolyacides $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, et autres acides. [7].

8) - Les acides organiques: acide adipique, acide oxalique, acide succinique, acide malonique, acide acrylate [7]

II.4.2.4. 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 [19] :

NO₃⁻<Br⁻<Cl⁻<F⁻<OH⁻<SO₃²⁻<CO₃²⁻

Le NO₃ est un petit anion et peut être remplacé par un anion plus gros comme le $CO_3^{2^2}$. 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

II.4.2.5. Influence du domaine interfeuillet :

Des affinements structuraux ont été réalisés sur des phases contenant les anions F⁻,Cl⁻, Br⁻,CO₃⁻², NO₃⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻... 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'interfeuillet. La présence de molécules d'eau dans l'interfeuillet est également un facteur déterminant, de nombreux "polytypes" dépendent du taux d'hydratation. 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 [23-24]. 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 Mg^{2+/}Al³⁺ détermine le nombre et l'arrangement d'anions d'équilibrage de charge [13]. Ce rapport s'étend typiquement entre 1 et 4. Les hydrotalcites non calcinées se comportent en général comme des bases de Lewis, elles ont peu ou pas de caractère acide [25]. La décomposition thermique des composés les plus habituels, contenant l'anion de carbonate, implique la déshydratation, la déshydroxylation et la décarbonatation successive. Pendant ce processus, une série de métaphases est formée, chacune d'elle avec la structure spécifique et le comportement dans la réhydratation [26].

II.4.3. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs):

Les principales propriétés des HDLs, d'après les données de la littérature [27] sont comme suit :

- Leur couche et compositions chimiques larges de couche intercalaire basées sur la combinaison multiple de [M^{II}-M^{III}]-X et R=M^{II}/M^{III}.

- Leur haute et couche réglable changent la densité, déterminée par $R=M^{II}/M^{III}$ 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 [28], sont les suivantes:

- Une grande surface spécifique de 100-300 m2/g.

- 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.

- Après traitement thermique, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), présentent un certain nombre de propriétés :

- Des surfaces spécifiques relativement élevée (de l'ordre de 100 300 m2 /g) [7, 28].
- Des propriétés basiques [7] : la basicité des HDL contenant des cations différents apparaît comme liée à l'électronégativité de ces cations.
- « Effet mémoire », qui permet une reconstruction de la structure originale de hydrotalcite après traitement thermique (calcination) à une température ne dépassant pas 450°C [28] (figure-I.10). Cette propriété dépend fortement de la température de calcination qui, si elle est plus élevée conduirait à des oxydes mixtes [7].



Figure-I.10 : Cycle thermique des différentes étapes de la reconstruction des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

• Ces matériaux présentent par ailleurs d'excellentes propriétés d'échange anionique qui permet l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganique (figure-I.11).



Figure-I.11: Intercalation par substitution des anions

 La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne par l'effondrement de la structure lamellaire. La calcination peut conduire aux oxydes mixtes (comme les spinelles de formule M^{+II} M₂^{+III} O₄) quand la température est suffisamment élevée (figure-I.12 et I.13).



Figure-I.12 : Schéma présente la structure des HDL après calcination aux températures élevées.



Figure-I.13 : La structure du spinelle.

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 [28]. 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 [29]. Juan et coll. [30] 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 différent 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.

II.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).

II.5.1.Coprécipitation directe:

La coprécipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée; elle a permis d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets [31]. 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 [23,32].



Figure-I.14: Exemples de matériaux préparés par la méthode de co-précipitation (A): NiMgAl-CO⁻²₃, (B): MgAl-NiY⁻

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.

II.5.2.Echange anionique:

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des HDLs qui peut être utilisée afin d'obtenir de nouveaux matériaux doubles lamellaires. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure ion-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faible anions/feuillet sont cassées. Un exemple d'échange anionique est rapporté sur la figure-I.15. 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 NO³⁻ pour la matrice est moindre que celle des ions Cl⁻ et CO³⁻. La méthode d'échange ionique est principalement utilisée pour les hydrotalcites de synthèse avec poly anions [33] ou anions organiques [34] dans l'espace de couche intercalaire.



Figure-I.15 : La préparation de MgAl-NiY⁻² par la méthode d'échange anionique.

II.5.3.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.

II.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)) [36,37] ou en tant qu'additifs ignifuges dans la chimie des plastiques [37]. Une autre utilisation principale est l'utilisation comme antiacide dans les applications médicales

[38,39]. En outre, l'hydrotalcite peut également être utilisée comme des adsorbants pour la purification des eaux résiduaires afin d'enlever des phosphates ou des métaux lourds tels que le chrome [40,42]. Les investigations courantes incluent également les adsorbants dérivés d'hydrotalcites pour la capture de CO_2 [43,44]. D'autres champs d'intérêt peuvent être trouvés dans la catalyse hétérogène en tant que base solide, par exemple [41, 35, 45-46] ou comme matériel de support, par exemple [47, 48-49].



Figure-I.16: Les principales applications des hydrotalcites.

Partie III. Réactions de Friedel-Crafts

III.1.Introduction : Réactions utilisées en présence des 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 O²⁻ très basiques. En choisissant judicieusement les éléments constitutifs, ces matériaux peuvent aussi être utilisés dans des réactions d'oxydo-réduction telles que le reformage 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. [50]

III.2. Aperçu bibliographique sur les réactions de type Friedel-Crafts:

La réaction de Friedel-Crafts est une réaction très importante non seulement en chimie organique, mais également dans l'industrie. 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. Le terme de *réaction de Friedel-Crafts* désigne en réalité deux réactions qui sont des substitutions électrophiles : l'alkylation et l'acylation d'un composé aromatique (Figure-21). D'un point de vue industriel, leurs applications sont nombreuses car les produits obtenus, alkylés et acylés, sont largement employés en industries pharmaceutiques et agrochimiques, en chimie fine et en parfumerie. Les catalyseurs couramment utilisés par l'industrie sont en général des halogénures de métaux de transition tel que AlCl₃, FeCl₃ ou ZnCl₂. Ceux-ci présentent un certain nombre d'inconvénients : ils sont difficiles à manipuler, nocifs pour l'homme et l'environnement, et produisent des déchets toxiques. C'est pourquoi, depuis quelques années des études, en vue d'obtenir un catalyseur présentant les mêmes caractères d'activités et de sélectivités de ces halogénures mais sans en avoir les inconvénients, ont été menées. L'intérêt s'est porté sur les HDL.

III.3.. Historique :

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 :

Chapitre I : Etude bibliographique

$C_6H_6+C_5H_{11}Cl \rightarrow HCl+C_6H_5C_5H_{11}$

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 [51,52]. 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.

III.4. 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-I.17: 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-I.18. Le cation intermédiaire se nomme *l'intermédiaire de Wheland*.



Figure-I.18: Diagramme d'énergie potentielle représentant le processus réactionnel de la Substitution électrophile du noyau aromatique.



III.4.1. Alkylation et Acylation de Friedel-Crafts:

Figure–I.19: Mécanisme simplifié des réactions de Friedel-Crafts avec un halogénure de métal (acide de Lewis) comme catalyseur -

+ 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-I.20: 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 : R-I < R-Br < R-Cl < R-F. 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 AlCl₃, mais il existe d'autres acides tels que le : BF_3 , BCl_3 , $SbCl_5$, $FeCl_3$ ou AlBr₃. 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

Chapitre I : Etude bibliographique

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 :

+ 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 [52] (même principe qu'avec l'halogénure d'alkyle).



Figure-I.21: Schéma réactionnel de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts.

III.5. 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 [53], en chimie fine et en parfumerie [54,55]. 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 teintes synthétiques: ces teintes 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 débuter l'édification d'une chaîne latérale.

III.6. Réaction d'Alkylation du toluène par le chlorure de benzyle :

L'Alkylation du toluène par le chlorure de benzyle se fait selon la réaction de Friedel- Crafts suivante :





III.6.1. Les catalyseurs utilisés dans les réactions de Friedel-Crafts :

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 Brönsted (HF, H₂SO₄, HCl, ...etc) [53,55]. 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 [56,57]. 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.

> Argiles échangées :

Une étude, de Laszlo et Mathy [58], 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 TiCl4 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 réactions de Friedel et Crafts: AlBr₃, AlCl₃ > GaCl₃> FeCl₃ >SbCl₃ > ZrCl₃ > BCl₃ > BF₃ > SbF₃, 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 [59] a été réalisé sur le même type de catalyseur (K-10 échangé). Contrairement à la première étude [58], on n'observe pas la formation des produits secondaires.

Matériaux silicates 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 [60]. 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 : $FeCl_3 > InCl_3 > GaCl_3 > ZnCl_2$. De plus, l'influence du support sur les performances catalytiques a été bien mise en évidence dans d'autres travaux [61]. Par ailleurs, les travaux de Bachari et al ont montré que les solides mésoporeux Fe-HMS [63] SnHMS [64] et Cu-HMS [62] 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 [63] ainsi que le Fe₂O₃ supporté par ce même tamis moléculaire mésoporeux [64] présentent également de bonnes performances catalytiques pour cette réaction.

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 [65]. 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.

Références bibliographiques

- [1]-G.C.BOND, Chemistry of the platinium group metals. Elsevier, (1991) 32.
- [2]-A.Comte. Catal. Let, 67 (2000)1.
- [3]-J. Tyndall. Catal. Let, 67(2000)5.
- [4]-C. Faure, C. Delmas, P. Willmann, J. Pow. Sour, 36 (1991) 497.
- [4]- J. A. Rivera, G. F. Jiménez, M. M. Xochipa, P. Bosch. Appl. Catal. A. Gen, 316 (2007) 207.
- [6]-T. Lopez, E. Ramos, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gomez. Mate. Let, 30 (1997) 279.
- [7]- F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, Catal. Today, 11 (1991) 173.
- [8]- S. Miyata, Clays Clay Miner.31 (1983) 305.
- [9]- C. J-Sanchidrian, M. Mora, J. Rafael Ruiz, Catal. Commun.7 (2006)1025.
- [19]- W.Kagunya, P.Dutta and Z.Lei, Physica B 234 (1997) 910.
- [11]- A.Van der Pol, B.L.Mojet, E.Van der Ven and E. de Boer, J.Phys.Chem. 98 (1994) 50.
- [12]- Ferry Winter, Vincent Koot, A.Jos Van Dillen, John W.Geus, Krijn P.de Jong, J. Catal, 236 (2005) 91.
- [13]- Newman, S.P.and Jones, W, New J.Chem. (1998)105.
- [14]-C. Jiménez Sanchidrian, M. Mora, J. R.Ruiz, Catal. Com, 7 (2006) 1025.
- [15]-S. Carlino, M. J.Hudson .Sol. state Ioni, 110 (1998)153.
- [16]- F.Trifiro, A.Vaccari, in: G.Alberti, T.Bein(Eds), Comprehensive Supramolecular Chemistry, Pergamon Press.Oxford,7(1996)251.
- [17]-M.Crivello, C. Pérez, J. Fernández, G. Eimer, E. Herrero, S. Casuscelli, E. R.Castellon, appl.Catal A: General 317 (2007) 11.
- [18]- S. Miyata, Clays Clay Miner.31 (1983) 305.
- [19]-R. Roto, G. Villemure. J. elec. Anal. chem, 588 (2006) 140.

- [21] -K. Itaya, H. C. Chang, K. Uchida, Inorg. Chem, 26 (1987) 624.
- [22]- Reichle, W.T. J.Catal. 94 (1985) 547.
- [23]- D.C. Tomczak, J.L.Allen, K.R.Poeppelmeier, J.Catal, 146 (1994) 155.
- [24]- Li. Z.Giese, R.F. Vanoss, C .J.Langmuir, 10 (1994) 330.
- [25]- T.S.Stanimirova, N.Petrova, I.Vergilov and G.Kirov, J.Mater.Sci, 34 (1999) 4153.

^{[20]-}T. yamaoka, M. Abe, M. Tsuji. dep. Chem, Fac scie. Tokyo Inst.Tech. Mat. Res. Bull, 1183 (1989)1199.

Chapitre I : Etude bibliographique

[26]- S.Martinez-Gallegos, H.Pfeiffer, E.Lima, M.Espinosa, P.Bosch, S.Bulbulian, Micropor. and Mesopor Materials, 94 (2006) 234.

[27]- S.Vial, C.Forano, D.Shan, C.Mousty, H. Barhoumi, C. Martelet, N.Jaffrezic, Materials Science and Engineering C, 26 (2006) 387.

[28]- F.Malherbe, C.Forano, J.P.Besse, Micropor.Mater, 10 (1997) 67.

[29]- F.Malherbe, C.Forano, J.P.Besse, Micropor and Mesopor .Materials, 67 (2004) 1.

[30]-S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, Journal of Solid State Chemistry, 162 (2001)52.

[31]- M.A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, J. Mater. Chem, 9 (1999) 1603.

[32]-M.A.Ulibarri, F.M.Labajos, Inorg.Chem, 33 (1994) 2592.

[33]- S.Aisawa, Y Ohnuma, K.Hirose, S.Takahaski, H.Hirahara, E.Narita, Appl.Clay.Sci,28 (2005) 137.

[34]- D.Tichit, M.H.Lhouty, A.Guida, B.Chiche, F.Figueras, A.Auroux, D.Bartalini and E.Garrone, J.Catal, 151 (1995) 50.

[35]- B.M.Choudary, M.L.Kantam, Ch.V.Reddy, K.K.Rao, F.Figueras, J.Mol.Catal.A, 146 (1999) 279.

[36]- 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.

[37]- J.Wang, A.G.Kalinichev, R.J.Kirkpatrick and X.Hou, Chem.Mater, 13 (2001) 145.

- [38]- B.Hepburn and B.Goldlust, Wo Patent 2004-US5, 170 (2004).
- [39]- J.L.Fabregas and J.Cucala, Int.J.Pharm, 52 (1989) 173.
- [40]- E.Álvarez-ayuso and H.W.Nugteren, Water Res, 39 (2005) 2535.
- [41]- J.C.A.A.Roelofs, A.J.Van Dillen and K.P.de Jong, Catal.Today, 60 (2000) 297.
- [42]- N.K.Lazaridis, T.A.Pandi and K.A.Matis, Ind. Eng. Chem.Res, 43 (2004) 2209.
- [43]- Y.Ding and E. Alpay, Chem.Eng.Sci, 55 (2000) 3461.
- [44]- Z.Yong and A.E.Rodrigues, Energy. Convers. Manage, 43 (2002) 1865.
- [45]- M.J.Climent, A.Corma, S.Iborra and A.Velty, Green Chem, 4 (2002) 474.
- [46]- B.F.Sels, D.E.de Vos and P.A.Jacobs, Catal.Rev.Sci.Eng, 43 (2001) 443.

[47]- Y.Z.Chem, B.J.Liaw, H.R.Tan and K.L.Shen, Appl.Catal.A, 169 (1998) 207.

[48]- B.M.Choudary, S.Madhi, N.S.Chowdari, M.L.Kantam et B.Scree. Dhar, J.Am.Chem.Soc, 124 (2002) 14127.

Chapitre I : Etude bibliographique

[49]- A.E.Palomares, J.G.Prato, F.Marquez and A.Corma, Appl.Catal.B: Environ, 41 (2003) 3.

[50]- Daniel Carriazo, Cristina Martin, Vicente Rives, Angela Popescu, Bogdan Cojocaru, Juliana Mandache, Vasile I. Parvulescu, Micro. and Meso. Materials, 95 (2006) 39.

[51]- Vinod H.Jadhav, Deepa K.Dumbre, Vilas B.Phapale, Hanumant B.Borate, Radhika D.Wakharkar, Catal. Com, 8 (2007) 65.

- [52]- G.A. Olah, Friedel–Crafts and Related Reactions.Wiley–Interscience.New York(1963).
- [53]- G.A. Olah, Friedel–Crafts Chemistry, Wiley. New York (1973).
- [54]- T.W. Bastock, J.H. Clark, Speciality Chemicals, Elsevier, London(1991).

[55]- B.M. Khadilkar, S.D. Borkar, Chem. Technol. Biotechnol, 71 (1998) 209.

[56]- R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervennal, Eur. Pat. Appl. EP 0442, 986 (1991) to Atochem S.A.

[57]- J.H. Clark, S.R. Cullen, S.J. Barlow, T.W. Bastock, J. Chem. Soc. Perkin Trans, (1994) 1117.

- [58]- J. Cao, N. He, C. Li, J. Dong, Q. Xu, Mesopor. Mol. Sieves, 117 (1998) 461.
- [59]- P.Laszlo et A. Mathy, Helv, Chim. Acta, 70 (1987) 577.
- [60]- Brown, Barlow, Mc Quarrie, Clark, Kybett, Contract Chemicals-08-04-1990: EP352878.
- [61]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, J. Mol. Catal. A: Chem, 180 (2002) 267.
- [62]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, A.S. Mamman, Micropor. Mesopor. Mater, 56 (2002) 65.
- [63]- K. Bachari, O. Cherifi, Catal. Commun, 7 (2006) 926.
- [64]- K. Bachari, O. Cherifi, J. Mol. Catal A: Chem, 260 (2006) 19.
- [65]- T. Cseri, S. Bekassy, S. Rizner, F. Figueras, J. Mol. Catal A : Chem, 98 (1995) 101.



Partie. I : Description des différentes techniques physico chimiques de caractérisation utilisée

I.1. Introduction :

L'intérêt principal des caractérisations physicochimiques est de connaître les spécificités intrinsèques d'un solide catalytique notamment l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques nécessite donc une bonne connaissance de ces propriétés.

Toutefois, l'établissement de corrélation entre les propriétés physicochimiques et les performances d'un catalyseur demande l'utilisation de techniques de caractérisations in situ permettant de se rapprocher des conditions de la réaction.

Les catalyseurs solides de par la diversité de leur composition et de leur structure ainsi que les différents traitements nécessaires pour les rendre actifs, présentent un défi majeur pour les techniques de caractérisation.

Parmi les différentes techniques de caractérisation qui peuvent être utilisées on peut cités :

- L'analyse chimique par absorption atomique (la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)).
- L'analyse thermique différentiel et Thermogravimétrique (ATD /ATG).
- La diffraction des rayons X (DRX).
- Méthode BET (Brunnauer-Emmet-Taller).
- Spectroscopie Infrarouge (IR).



Figure-II.1: Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des hydrotalcites.

I.2. L'analyse chimique par absorption atomique:

L'absorption atomique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'analyse chimique élémentaire des systèmes catalytiques. On peut citer entre autres avantages, la sensibilité, la rapidité d'exécution, la sélectivité de la méthode. L'analyse chimique élémentaire nous permet de proposer une formulation chimique du matériau et de confirmer le rapport si important M (II)/M (III).

I.2.1.Principe :

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par l'apport d'une énergie extérieure sous forme d'un rayonnement électromagnétique (photons) de fréquence bien définie.

L'absorption d'un photon de fréquence v par un atome donné n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial E_b et le niveau E_h , après absorption, correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de cet atome, soit :

$$v = E_h - E_b / h$$

Avec *h* constante de Planck.

La faculté qu'ont les atomes d'absorber l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée est le principe de base de la spectrométrie d'absorption atomique. La quantité de lumière absorbée augmente d'une façon prévisible lorsque le nombre des atomes augmente dans le trajet de son faisceau. On peut donc faire une détermination quantitative de la présence d'un élément en mesurant la quantité de lumière absorbée.

L'absorption de la lumière est caractérisée par le terme « absorbance » *A*, liée à la concentration par une relation linéaire selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = log (I/I_o) = k l c$$

Avec :

k: coefficient d'absorption, constante caractéristique pour les espèces absorbantes

l : la longueur du trajet lumineux

c : la concentration des atomes absorbants dans la flamme

L'absorbance est donc, d'après cette équation, proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes pour des conditions données de l'instrument.

I.2.2.Appareillage et mode opératoire :

Dans la plupart des cas, la composition chimique du produit final s'écarte de celle de la solution. Pour cette raison, nous avons utilisé la méthode d'absorption (SAA) (réalisé sur un appareil Perkin Elmer M11100).

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.



Figure-II.2 : Schéma simplifié du spectromètre d'absorption atomique à double faisceau.

Un spectromètre d'absorption atomique comprend de façon classique contient :

- + Une source génératrice de photons, le plus souvent une lampe à cathode creuse.
- + Une source d'atomisation : flamme, four graphite.
- + Un sélecteur de radiations : monochromateur à prisme ou à réseau.

 Un dispositif de mesure comprenant un détecteur associé à l'ensemble électronique de mesure.

Les lampes à cathode comportent une anode et une cathode en forme de cavité cylindrique contenant l'élément dont on veut obtenir le spectre d'émission. On utilise le spectre d'émission de l'élément à doser, puisqu'un atome ne peut absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre.

On définit une perturbation en absorption atomique comme un effet qui cause une modification de l'absorbance mesurée relative à une concentration déterminée. Les perturbations peuvent être de plusieurs sortes : les perturbations du procédé d'atomisation, chimiques ou d'ionisation, les perturbations de débit de nébulisation, les perturbations spectrales (absorption non spécifique).

La limite de détection est définie comme la plus petite concentration de l'élément qui peut être mesurée. La limite de détection de l'or en solution aqueuse en absorption atomique de flamme est 0,03 ppm à longueur d'onde 242,8 nm³.

I.3. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

I.3.1.Principe :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques. Si l'on considère une famille de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants de d_{hkl} , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde ko, faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg, tous les points d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction k correspondant aux conditions de réflexion (loi de Descartes : angle de réflexion égal à l'angle d'incidence) [1]. Dans ces conditions, la différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est la même quels que soient les points de ces plans considérés. En particulier entre deux

points O et O', situés sur une même normale aux plans (hkl), la différence de marche se déduit de la figure-4 par l'équation (2). Pour que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, il faut que la différence de chemin optique entre ces deux rayons soit un multiple de la longueur d'onde λ [2], ce que traduit la loi de Bragg (2). Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). Nous utilisons la méthode des poudres, pour laquelle λ est fixé et θ variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles vérifiant la loi de Bragg. Le nombre entier n, qui représente l'ordre de réfraction, peut être inclus dans la distance d (3).

$$\begin{split} &\delta = HO + OK = 2 \ d_{hkl} \sin\theta \qquad (1) \\ &\text{Loi de Bragg} : n\lambda = 2 \ d_{hkl} \sin\theta \qquad (2) \\ &\lambda = 2 \ d_{hkl} \sin\theta \qquad (3) \end{split}$$

L'utilisation de cette méthode a pour but de déterminer – entre autres- le degré de cristallinité des échantillons, ainsi que la structure cristallographique. Elle s'appuie sur la loi de Bragg :

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

Où :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

 λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé ($\lambda = 1,5418 \text{ A}^{\circ}$).

 \mathbf{d} : distance inter-réticulaire (A°).

 $\boldsymbol{\theta}$: angle de diffraction.



Figure-II.3 : Loi de Bragg

I.3.2.Appareillage et mode opératoire :

La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre **Bruker AXS D-8** et sont exploités avec le logiciel EVA Diffract-AT (Siemens Socabim), utilisant un rayonnement X monochromateur assuré par une anticathode de cuivre (raie K_{α} , λ = 1,5418 A°). Le balayage angulaire a été effectué entre $\theta i = 2^{\circ}$ et $\theta r = 70^{\circ}$.

Les échantillons sont placés au centre d'un goniomètre à détecteur de rayons X relié un compteur à gaz. Certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents comme le ferait un miroir ordinaire, c'est-à-dire avec un angle d'incidente θ i et un angle de réflexion θ r égaux. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ , le détecteur tourne de 2 θ , c'est ce qui explique la raison pour laquelle les diagrammes de diffraction sont représentés par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2 θ . [3]



Figure-II.4 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons

I.4. La technique BET (Brunauer- Emmet- Teller) :

La réaction catalytique est une réaction qui se produit à la surface du solide. L'activité catalytique d'un solide est souvent donnée par mole/ unité de surface. La connaissance de la surface disponible

susceptible d'être en contact avec les réactifs est donc indispensable pour la compréhension de l'acte catalytique.

I.4.1.Principe :

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 basée sur la physisorption 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 [4]. La technique est basée sur la détermination du volume nécessaire pour former une monocouche (V_m) et de la surface de l'aire moléculaire de la molécule adsorbée (figure-5).

La quantité de gaz adsorbé, à température constante, est fonction de la pression relative de ce gaz. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est décrit par l'équation cinetique suivante :

(P/P ₀)	1	(C-1)	Р
$V_{a} (1 - P/P_{0})$	V _m .C	V _m .C	\mathbf{P}_0

P : pression d'équilibre d'adsorption.

P0 : 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.

Va: volume de gaz adsorbé à la pression P.

 V_m : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche mono moléculaire complète. (Vm est calculé à partir de l'équation de BET pour l'intervalle de pression relative 0,05<P/Po<0,35)

On procède au tracé de la transformation linéaire BET en portant (P/ P0)/ Va (1- P/P0) en fonction de P/P0.

Avec :

0.05< P/P0 <0.35.

On obtient une droite de pente C-1 /V_mC (avec C-1 / C voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine est $1 / V_m C$. [5].

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

$$S = \sigma N V_m / 22414 (m^2/g)$$

Connaissant Vm, on peut déterminer S

$$S_{(m^2/g)} = N \times \frac{V_m}{22414} \times \sigma = 4,35V_m$$

Avec :

 σ : l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée. (0,162 nm² pour N₂ à 77K).

N : nombre d'Avogadro.

 $\mathbf{V_m}$: exprimé en cm³/g.

S : exprimé en m²/ g.

I.4.2.Appareillage et mode opératoire :

A une température donnée, la volumétrie d'adsorption et de la désorption d'azote, sur un matériau permet d'évaluer ses caractéristiques texturales (taille des pores, surface spécifique et volume poreux).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sont réalisées sur un appareil microméritics ASAP2010. Les échantillons ont, au préalable, été calcinés à 480°C pendant 7h. Avant l'analyse, les échantillons (80-120 mg) sont dégazés 5h à 250°C sous un vide de 3.10^{-3} Torr. Le volume poreux total est mesuré à la pression relative P/P° = 0,95. La surface spécifique est calculée par la méthode BET décrite au dessus.

I.5. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (IR) :

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique idéale pour déterminer la composition chimique d'un échantillon .Elle permet de confirmer la présence de tel ou tel groupement fonctionnel dans celui-ci. Elle permet ainsi d'obtenir facilement des informations sur les propriétés superficielles de l'échantillon. Pour ce faire, l'échantillon est pastillé dans du KBr puis placé sur un porte- échantillon que l'on introduit dans l'appareil pour analyse (figure-6).

I.5.1.Principe :

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.

Cette technique d'analyse consiste a pressé le catalyseur sous forme de pastille dans du KBr (1mg de l'échantillon dans 150mg de KBr), 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. 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).

Son principe de fonctionnement repose sur la capacité du rayonnement infrarouge (IR) incident à créer des mouvements de vibration et de rotation au sein d'une molécule. Les énergies engendrées par ces vibrations et ces rotations se traduisent dans le spectre infrarouge (IR) par ce qu'on appelle communément : **Une bande d'absorption.** Chaque bande correspond à un intervalle de fréquence bien défini. Il est ensuite comparé aux intervalles de fréquences des tables de corrélation de spectroscopie infrarouge présentées dans la littérature scientifique pour être identifié. [6]

Le domaine de longueurs d'onde (λ) des radiations IR se situe entre 0,7 et 50 μ m. Celui-ci se subdivise en trois zones distinctes :

a) Proche IR : 0,7 à 2,5 μm. b) Moyen IR : 2,5 à 25 μm. c) Lointain IR : 25 à 50 μm.

I.5.2. Appareillage et mode opératoire :

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge est effectuée, ici, via un Spectromètre de type PERKIN-Elmer, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leur traitement.

L'appareil utilisé est 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 est fixe, l'autre est mobile et se déplacent à vitesse constante), d'un miroir tournant qui permet un passage alterné du faisceau et d'une lame séparatrice qui divise le faisceau lumineux de la source en deux parties. Les radiations modulées (rayons IR) sont ensuite condensées sur le détecteur.



Figure-II.5: Principe de fonctionnement d'un spectromètre à Transformation de Fourier (IR)

I.6.Analyse thermique :

L'analyse thermique couvre un ensemble de techniques dans les quelles la propriété physique d'une substance est mesurée pendant que la substance suit un programme de température contrôlée dans une atmosphère définie ». Parmi ces techniques l'analyse thermique différentielle et Thermogravimétrique (DTA) et (ATG).

I.6.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG):

I.6.1.1. Principe :

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage d'un échantillon et permet de déterminer les différentes teneurs en eau et en matières organiques des matériaux "bruts de synthèse ». Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température.

Le chauffage d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des hydrates, carbonates, etc...... Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les

pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par l'ATD. La déshydratation des minéraux argileux se fait en plusieurs temps correspondant à la nature de l'eau éliminée:

• L'eau zéolithiques est celle insérée entre les feuillets ou dans les cavités de la structure cristalline.

• *L'eau d'humidité ou d'absorption* est constituée par des molécules d'eau polaire retenues par attraction résiduelle à la surface de minéral. Elle départ de la surface spécifique de l'échantillon.

Le départ de ces deux sortes d'eau ne détruit pas la surface cristalline, la matière perdant son eau sans pour cela cesse d'être homogène, un premier départ a lieu entre la température ambiante et 200°.

• *L'eau de construction* s'élimine à des températures plus élevées, le départ de cette eau résultant de la libération des hydroxyles appartenant au réseau; elle détruit, par conséquent, la structure cristalline du minéral.

La présence de minéraux secondaires ou d'impuretés organique peut perturber la courbe de déshydratation. Par contre, des minéraux contenant des composées au minimum d'oxydation et, en particulier, de l'hydrate ferreux, peuvent conduire à des augmentations de poids. Dans le cas des silicates hydratés fortement ferrifères, les pertes de poids observées sont inférieures à celles des minéraux non ferrifères car en enregistre la somme de deux phénomènes [7].

Fe (OH) $_2 \rightarrow$ FeO+H₂O

Et à la température à la quelle on opère, il y a oxydation de l'oxyde ferreux selon :

 $2\text{FeO}+1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

I.6.1.2.Appareillage :

Les mesures ont été réalisées sur une thermobalance SETARAM TG 85-1000°C. Une masse de 5 à 10 mg d'echantillon est déposée dans une coupelle en alumine. Une thermobalance pèse cette masse sous un flux gazeux inerte d'azote. Le flux d'air est de 20 [ml. min⁻¹]. Le programme de température comprend, une montée jusqu'à une température pouvant varier de 800 à 1000 °C, à 5 °C min-1 et un palier de trente minutes.

L'adsorption de CO_2 se fait à 100°C sous un flux gazeux de 20mL.min⁻¹ pendant 30min. Ensuite, les molécules de CO_2 physisorbées sont éliminées sont flux d'He à 20mL.min⁻¹ pendant une heure. La température est ensuite montée à 450°C en une heure afin de désorber les molécules chimisorbées.

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. En plus, un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectée par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermiques et enthalpiques différentielles.

I.6.2. L'analyse thermique différentielle (ATD) :

I.6.2.1. Principe :

Cette méthode permet d'étudier l'élimination thermique des molécules organiques occluses dans les micropores des matériaux "bruts de synthèse" par l'enregistrement au cours du chauffage des variations enthalpiques (endothermiques ou exothermiques) liées aux réactions de désorption ou de décomposition. Elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon à étudier et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute transformation cristalline où tout départ de molécules entraîne une différence de température ΔT entre la référence et le produit analysé, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic. La transformation est exothermique si $\Delta T > 0$ et endothermique si $\Delta T < 0$

Les enregistrements peuvent être réalisés sous différentes atmosphères, le plus souvent l'air, l'oxygène ou l'argon. L'évacuation d'eau d'une structure microporeuse se traduit toujours par un endotherme et ce, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Par contre, dans le cas d'une molécule organique, le départ conduit à un signal endothermique sous argon et exothermique sous atmosphère oxydante (O_2 ou air) en raison de la combustion des molécules organiques [8]. L'ATD est généralement associée à une analyse thermogravimétrique (ATG).

L'ATD se base sur la mesure la de différence de température entre un échantillon (Te) et une référence (Tr) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée (figure-II.7).



Figure-II.6 : Principe de fonctionnement du système ATD.

Partie. II : Description du test-catalytique La réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle

II.1.Mise en œuvre de test catalytique :

II.1.1.Réaction catalytique :

La réaction d'alkylation du toluène 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 toluène, 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 0.5μ l de la solution par une seringue qui sera injecté dans le chromatographe. La figure-II.8 représente le montage du test catalytique.



Figure-II.7: Le montage du test catalytique

La réaction est la suivante :



Figure-II.8 : Produits de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle.

Pour corriger les erreurs de calcule, 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 :

Toluène / Chlorure de benzyle = 5 et 15 Chlorure de benzyle / n-pentadécane =2

II.1.2. Activation du catalyseur :

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.

> Les éléments de prétraitement de catalyseur :

Réacteur :

Avant de procéder, nous avons tout d'abord prétraité l'ensemble des catalyseurs synthétisés auparavant. Le praitretment se fais a l'aide d'un reacteur . Le réacteur est un tube en quartz, en forme I, disposé verticalement à l'intérieur du four, et comporte un fritté dont le rôle est de porter la charge catalytique .L'une des extrémités du réacteur permet l'entrée de l'air à une température de 150°C, l'autre extrémité, pour la sortie du gaz.

Four :

Le four est un cylindre vertical muni d'un régulateur de température .il permet d'obtenir des températures élevée nécessaire pour le prétraitement de nos échantillons avant chaque réaction et un régulateur pour régler le débit de l'air entrant à 2 1/h.

Débitmètre à bulles de savon :

Il permet de mesurer le temps de passage d'un volume donné de gaz.



II.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.

III.2.1.Etalonnage chromatographique:

III.2.1.1. Conditions d'analyse du chromatographe FID:

Ces conditions sont rapportées dans le tableau suivant :

Colonne capillaire	 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

Tableau-II.1: conditions d'analyses chromatographiques

II.2.1.2.Analyse qualitative:

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

Tableau-II.2:	Temps de	rétention	des prod	luits et	réactifs	(FID)
			r			()

Réactifs	Toluène (Tol)	Chlorure de Benzyle (ClBz)	n-pentadécane C15	Benzyle Toluène (BTol)
t _R (min)	2,14	2,67	3,7	7,2

II.2.1.3. Analyse quantitative:

+ Calcul des facteurs de réponse Kfi des gaz analysés:

Le facteur de réponse d'un composé « i » est la réponse du chromatographe CPG 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 des étalons.

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

Elément	Kfi
Tol	778123
ClBz	955815
C ₁₅	822249
(BTol)	1254724

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

II.2.2. Formules de calculs utilisées:

II.2.2.1. Conversion du chlorure de benzyle:

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

$ConvClBz = (S_0ClBz - S_fClBz) / (S_0ClBz)$

Avec:

 S_0ClBz (corrigé) = (SClBz) $_0$ / (Sétalon) $_0$

 $S_{f} ClBz$ (corrigé) = (SClBz) _f / (S étalon) _f

II.2.2.2. Sélectivité:

> La sélectivité en Benzyle Toluène (BTol) est estimée par la loi suivante :

Sélectivité BTol = ([C] BTol formé) / Δ [C] ClBz disparu)

Avec :

 Δ [C]disparu = [C] en mole de ClBz initial - [C] en mole ClBz final.

 $[C]ClBz = S_{corrigé} de ClBz / Kf ClBz.$

[C] $\mathbf{BTol} = S_{\text{corrigé}} \operatorname{de} \mathbf{BTol} / \operatorname{Kf} \operatorname{BTol}$.

 $S_{\text{corrigé}} ClBz = SClBz * (S_{\text{étalon}})_0 / (S_{\text{étalon}})_f.$

 $S_{corrigé} \textbf{BTol} = S \textbf{ BTol} * (S_{\acute{e}talon}) _{0} / (S_{\acute{e}talon}) _{f}.$

III. Etude cinétique et mécanistique:

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 :

 $A + B \rightarrow C$

En considérant la variation de la concentration de A au cours du temps, dans l'intervalle de temps $\Delta t = t2 - t1$, il disparaît $\Delta[A] = [A_2] - [A_1]$ du réactif A. la vitesse moyenne de disparition de A est définie par :

$$v_{\rm A} = \Delta[{\rm A}]/\Delta t$$

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

 $v_A = -d[A]/dt$

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

 $v_B = -d[B]/dt$ et $v_C = d[C]/dt$ respectivement.

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

v = -d[A]/dt = -d[B]/dt = d[C]/dt

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

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

$$aA+bB \rightarrow cC + dD$$

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 constituent par :

$$v = -(1/a) d[A]/dt = -(1/b)d[B]/dt = (1/c) d[C]/dt = (1/d) d[D]/dt$$

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

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

$\nu \!=\! k[A]^{\alpha} \left[B\right]^{\beta}$

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 :

Toluène (Tol) + Chlorure de benzyle (ClBz) → Benzyle Toluène

Avec un rapport molaire Tol/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 [9] où nous supposons que l'ordre global de la réaction égal à 1 par rapport au chlorure de benzyle. Nous pouvons ainsi écrire :

$$\mathbf{v} = -\mathbf{d}[\text{ClBz}]/\mathbf{dt} = \mathbf{k}_{a}[\text{ClBz}]$$
(1)

Soit en séparant les variables :

$$\mathbf{d}[\mathrm{ClBz}]/[\mathrm{ClBz}] = -\mathbf{k}_{a}\mathbf{dt}$$
(2)

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

$$\operatorname{Ln}\left(\left[\operatorname{ClBz}\right]/\left[\operatorname{ClBz}\right]_{0}\right) = -\mathbf{k}_{a} \mathbf{t}$$
(3)

Qui peut être écrite sous la forme

$$\mathbf{Ln} [\mathrm{ClBz}] = -\mathbf{k}_{\mathbf{a}} \mathbf{t} + \mathbf{Ln} [\mathrm{ClBz}]_{\mathbf{0}}$$
(4)

Où :

ka : constante de vitesse apparente.

[ClBz] : concentration du chlorure de benzyle en fonction du temps.

 $[ClBz]_0$: concentration du chlorure de benzyle à t=0.

t : temps de la réaction.

Ainsi, le tracé de ln [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 d'Alkylation du toluène

par le chlorure de benzyle, en présence des catalyseurs utilisés à savoir : Mg-Al-HDL, Fe-Mg-Al-HDL, Fe/Mg-Al-HDL et Fe (citrate)-Mg-Al-HDL non calcinés, sont obtenues par le calcul des pentes de ces droites.

Références bibliographiques

- [1]- J.P.Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Ed. Dunod (1989).
- [2]-Atkins P.W, Physical Chemistry, (5th Ed.), Oxford University Press (1994)728.
- [3]-D. Bazin, J. Lynch, M. Ramos. Fernander oil, gaz scie. Techno. Rev, 58 (2003) 6.
- [4]-G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Catal. Today, 41 (1998) 207.
- [5]-A. E. Chaouari, M. Héléne, S. Grange. Thermo. Acta, 339 (1999) 117.
- [6]-John Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, Ed.Technip, 314 (2001).
- [7]- C. A. Jouenne, traité de céramique et de matériaux minéraux, Ed. Septima, 100-120 (1990).
- [8]- A.G.Murillo, thèse doctorat de l'université Claude Bernard Lyon I. (2002).
- [9]- K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaïchouba, O. Cherifi, and F. Figueras, J. Catal., 221 (2004) 55.



I. Préparation et Caractérisation des catalyseurs :

I.1. Préparation des catalyseurs :

Les propriétés texturales et structurales d'un catalyseur, ainsi que sa stabilité, dépendent de la méthode de préparation de ce catalyseur. Pour la préparation des échantillons hydroxydes doubles lamellaires **Mg-AL-HDL** nous avons utilisé la méthode classique de coprécipitation. Pour les solides HDL contenant le fer, nous avons utilisé différentes voies de préparation. La première voie consiste à introduire le fer par coprécipitation classique des sels précurseurs du fer avec ceux du Mg et Al pour donné un HDL multicationique **Fe-Mg-AL-HDL**, la deuxième est par imprégnation classique du fer sur **Mg-AL-HDL**. La troisième voie nommée méthode d'intercalation se décrite comme une nouvelle voie par rapport aux deux premières connue comme des méthodes classiques, consiste à intercaler par échange anionique des espèces de charges négatives sont pré-synthétisées par compléxation des cations Fe³⁺ par un agent complexant le citrate.

I.1.2. Préparation de Mg-AL-HDL et Fe-Mg-AL-HDL par la méthode de co- précipitation :

Les solides Mg-AL-HDL et Fe-Mg-Al-HDL ont été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant, qui consiste à mélanger deux solutions A et B : i) la solution (A) contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent : M (II) $(NO_3)_2.6H_2O$ (M = Mg) et de sels de nitrates d'un métal trivalent : M(III) $(NO_3)_3.9H_2O$ (M= Fe, Al), définie par un rapport molaire M(II)/M(III) égal à 2, dissout dans 50 ml d'eau bidistillée ; ii) la solution (B) qui contient de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 2M dissous dans 50 ml d'eau bidistillée.

Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique (pH=10). L'addition s'effectue à température ambiante sous forte agitation magnétique. Le mélange est ensuite porté à reflux à 60°C pendant 15 h afin de permettre la croissance des cristaux, ensuite 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 (NO³⁻, Na⁺, ...etc). Le solide

récupéré est séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit, enfin et après qu'il soit broyé on le calcine à 600 °C pendant 4 heures avec une montée en température de 5°C/min.

I.1.3. Préparation de Fe/Mg-AL-HDL par la méthode d'imprégnation:

Le solide Fe/Mg-AL-HDL a été préparé par la méthode d'imprégnation à pH constant, qui consiste a imprégné le fer par l'ajout d'une quantité de sel métallique : Nitrates de Fer : Fe $(NO_3)_2,9$ H₂O (solution B) à la solution (A) contient l'hydrotalcite Mg-Al-HDL définie par un rapport molaire M (II)/M(III) égal à 2.

Ces deux solutions sont mélangées pendant 5min à température ambiante et un pH constant maintenu à une valeur basique (pH=10). 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 support imprégné est ensuite séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit, broyé et calciné à 600 °C pendant 4 heures avec une montée en température de 5°C/min.

I.1.4. Préparation de Fe (citrate)-Mg-AL-HDL par la méthode d'intercalation « HDL hybride » (organique et inorganique):

Dans cette thèse nous allons étudier une nouvelle méthode pour la préparation de la HDL hybride résultant de l'intercalation d'espèces invitées dans le domaine interfoliaire de HDL hôte. La préparation de la HDL hybride c'est effectuée par un échange des anions initiaux du HDL hôte par les espèces invitées négativement chargées. Le catalyseur Fe (citrate)-Mg-AL-HDL a été préparé à partir de Mg-Al- NO₃ -HDL par échange anionique des ions nitrates par les cations Fe⁺³. A cet effet une pré-chélation des cations Fe⁺³ avec $(C_6 O_7 H_3)^3$ -(Citrate) ⁻³ agent complexant doit être effectuée pour l'obtention de Fe (citrate)(OH)) ^{2,5-} (ou bien [Fe (citrate) OH]⁻ complexes).

I.1.4.1. Synthèse des complexes :

Les solutions colloïdales, utilisées pour l'intercalation, ont été préalablement synthétisées par chélation de cation Fe^{3+} avec un agent complexant $\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_3^{3-}$ (citrate)³⁻.

Il apparaît, en effet, que les solutions colloïdales n'existent que pour certaines valeurs des taux de complexation (x= [complexant]/[cation]) et d'hydrolyse (h= [OH]/[cation]). En se référant à
une étude antérieure [1] nous avons fixé les rapports h et x aux valeurs respective 1 et 1,5. Pour vérifier la formation des complexes Fe(citrate) nous avons effectué une hydrolyse des nitrate de Fer (Fe(NO_3)) en absence et en présence du complexant citrate.



Figure-III.1 : Titrage de la solution Fe(NO₃)₂4H₂O 0.1M par une solution de NaOH 0.5M en absence et en présence de citrate.

- En absence de complexant citrate (voir figure-III.1), une précipitation est observé dès un pH voisin de 5. Le saut observé à des h = 3-5 (h= [OH]/ [Fe]) correspond, comme attendu, à la formation de Fe(OH)₃. Dès le début du dosage, une forte turbidité apparaît. L'hydroxyde Fe(OH)₃ se présente sous la forme d'un précipité qui flocule. Les particules formées sont agrégées et leur taille n'est pas contrôlée.
- En présence de citrate (figure-III.1), on observe un décalage vers les valeurs faibles de [OH]/[Fe], le palier de formation des hydroxydes est atteint dès les valeurs de h ≤ 1. On peut déduire que les fonctions carboxylate de citrate liées aux ions Fe³⁺ assurent le rôle d'inhibiteur de la précipitation ainsi que le contrôle de croissance des particules pendant l'hydrolyse.

I.1.4.2. Synthèse de la HDL hybride Fe (citrate)-Mg-AL-HDL :

La HDL hybride Fe(citrate)-Mg-AL-HDL a été préparé par échange des anions nitrates, initialement présents dans la structure du HDL hôte par des entités de complexes anioniques décrite ci dessous :

La structure **Mg-AL-HDL** (3g) est mise en suspension dans un volume requis (correspondant à 2 fois la capacité d'échange anionique de l'échantillon (théorique) (CEA)) avec la solution colloïdale [Fe (citrate) OH]⁻ fraîchement préparée (x=1,5 et h=1). L'opération d'échange a été effectuée sous agitation et à la température ambiante pendant 18 heures. Le solide est ensuite récupéré et lavé par de l'eau déminéralisée, et enfin séché à 80°C pendant 12 h. Les catalyseurs ont été marqués ci-après Fe (citrate) –Mg-Al –HDL ou bien HDL hybride.

Une deuxième étape de préparation, le solide obtenu est calciné à la température 600 °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°C/min.

II. Caractérisation des catalyseurs :

A l'issue de toute synthèse, la caractérisation physico-chimique se révèle indispensable. L'utilisation d'un produit pour une application quelconque nécessite des propriétés adéquates et des performances bien spécifiques, d'où l'importance de vérifier la conformité ou non de ses caractéristiques trouvées vis-à-vis des applications envisagées. L'interprétation des performances catalytiques, et 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.

Les caractérisations des composés obtenus reposeront essentiellement sur les analyses chimiques, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), les analyses par thermogravimétrie (ATG/ATD) et les surfaces spécifiques par BET.

II.1. Analyse chimique :

Les rapports expérimentaux de nos solides calcinés, obtenues à partir d'une adsorption atomique (SAA) sont rassemblés dans le tableau-III.1.

Les résultats rapportés dans le tableau-III.1 montrent que les rapports molaires M^{2+}/M^{3+} des hydrotalcites calcinés déterminés à partir des résultats de l'analyse chimique, sont proches avec ceux calculés compte tenu des concentrations initiales en sels.

Echantillon	Rapport Théorique Mg/Al	Rapport Expérimental Mg/Al	Rapport Théorique Mg/Fe	Rapport Expérimental Mg/Fe
Mg-Al-HDL	2	1,9	nd	nd
Mg-Fe-AL-HDL	3,33	3,5	5	5,4
Fe / Mg –Al-HDL	2	1,9	5	nd
Fe (citrate)- Mg-Al- HDL	2	1,8	5	4,6

Tableau-III.1: Les rapports expérimentaux de nos solides calcinés.

II.2. Surface spécifique (Technique de Brunauer, Emmet et Tellet (BET)) :

Le tableau-III.2 rassemble l'aire spécifique, le rayon de pore et son volume total pour les échantillons calcinés.

Echantillons	Surfaces spécifiques (m²/g)	Rayon de pore (A°)	Volume total de pore (cm ³ /g)
Mg-Al-HDL	234	120	0.564
Fe-Mg-Al- HDL	188	50	0.300
Fe /Mg-Al –HDL	nd	nd	nd
Fe(citrate)Mg-Al(HDL)	nd	nd	nd

Tableau-III.2: Résultats d'analyses texturales des hydrotalcites calcinés à 600°C.

Nous rapporterons dans ce tableau les surfaces spécifiques de nos catalyseurs. En effet, les solides **Mg-Al-HDL** et **Fe-Mg-Al- HDL** présentent des surfaces spécifiques relativement importante, qui est en bon accord avec la littérature [2]. Sur la figure-III.2 est reportée l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote obtenues sur l'oxyde mixte issu de la calcination de la Mg-Al-HDL. Elle présente une boucle d'hystérésis de type H3 qui est observée pour l'autre solid étudié, et qui est, selon la classification proposée par Boer [3], caractéristique de pores en fentes des composés argileux. Ceci montre que les solides, provenant de la décomposition thermique des HDL, conservent une morphologie en plaquettes cristallines parallèles entre elles, mais séparées par de très 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. Par ailleurs, la distribution des rayons des pores.



Figure-III.2: Isotherme d'adsorption-désorption de Mg-Al-HDL calciné à 600°C

II.3. Analyse thermique différentielle et Thermogravimétrique (ATD /ATG) :

Les résultats sont consignés dans le tableau-III.3, où sont rapportés les positions du pic et la perte de masse correspondante à chaque solide.

Tableau-III.3: Pertes de masse expérimentale à basse température et haute température d'après les analyses thermiques des phases pour les catalyseurs préparés.

	Température de	Température de la	% de perte massique à	% de perte massique à
Echantillons	Perte d'eau (°C)	décomposition des	basse	haute
		anions intercalaires + la	température	température
		déshydroxylation		
		des feuillets (°C)		
Mg-Al-HDLnc	25-250	250-600	12	25
Mg-Fe-Al-HDLnc	25-250	250-600	12	27
Fe/ Mg –Al-HDLnc	25-250	250-600	8	33
Fe (citrate)- Mg-Al-HDLnc	30-250	250-600	17	31

Ainsi que les courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de nos échantillons Mg-Al-HDLnc, Fe-Mg-Al-HDLnc et Fe/Mg-Al-HDLnc et Fe/Mg-Al-HDLnc sont présentées sur les figures-III.3, 4, 5 et III.6 respectivement.



Figure-III.3: Thermogramme de Mg-Al-HDLnc



Figure-III.4: Thermogramme de Mg-Fe-Al-HDLnc



Figure-III.5: Thermogramme de Fe /Mg-Al-HDLnc



Figure-III.6: Thermogramme de Fe (citrate) -Mg-Al-HDLnc

Pour les échantillons Mg-Al-HDL, Mg-Fe-Al-HDL et Fe/Mg-AL-HDL on distingue deux étapes de décomposition:

• la première entre $25^{\circ}C \le T \le 250^{\circ}C$, correspondant à une perte de 20% en poids, est attribuée au départ des molécules d'eau physisorbée et interlamellaire. Cette perte est accompagnée de deux pics endothermique avec deux maximas à différentes températures, qui a permis de distingué les types d'eau présente dans le solide, comme l'ont établi De Roy et al [3] : le premier correspond à l'eau hors réseau et l'autre à l'eau structurale

• La seconde entre $250 \le T \le 600^{\circ}$ C avec environ 33% en perte de poids, elle est associée à la décomposition des anions intercalaires NO_3^- et à la déshydroxylation des feuillets; le matériau perd alors sa structure lamellaire et donne formation de l'oxyde mixte [9,10-11].

Pour l'échantillons Fe(citrate)-Mg-Al-HDL, le profil ATG montre deux étapes principales de décomposition:

• la première, correspondant à une perte de 20% en poids entre 30-250°C, est attribuée, comme dans le cas de Mg-Al-HDL, au départ des molécules d'eau physisorbée et interfoliaire.

• la seconde décomposition avec 31% de perte de poids, observée entre 250 et 600°C, est attribuée à la combustion du citrate organique et à la perte des hydroxyles constituant les feuillets. Elle se traduit par l'apparition de deux pics endothermique situés à environ 275 et 390°C. Ils sont associés respectivement à la libération simultanée de l'eau et du dioxyde de carbone, puis à la libération de dioxyde de carbone seul [4].

II.4. Diffraction de Rayons X des solides (DRX) :

II.4.1. Les échantillons non calcinés :

Nous présentons les résultats et les diffractogrammes de poudres des différents solides préparés par différentes méthodes de synthèse (tableau-III.4 et figures-III.7, 8,9 et III.10).

Echantillon	d (003) (Å)	d (110) (Å)	c (Å)	a (Å)
	7.7922	1.5489	15.5844	3.0978
Mg-Al-HDLnc				
	7.7591	1.3922	15.5183	2.7844
Fe-Mg-Al-HDLnc				
	8.9013	1.5175	17.8026	3.0351
Fe /Mg –Al-HDLnc				
Fe (citrate)- Mg-Al-HDLnc	9.6091	2.9097	19.2182	3.1194

Tableau-III.4: distances réticulaires (003), (110) et les paramètres de maille c et a correspondants des hydrotalcites.

Les diffractogrammes RX des matériaux synthétisés montrent des spectres caractéristiques d'un HDL (Figure –III.7, 8, 9 et III.10) qui peut être indexé selon le groupe R-3m de symétrie rhomboédrique, les pics situés à $2\theta \approx 10$, 20 sont attribués aux plans de réflexions *001* (003 et 006) rencontrées dans les composés à structure lamellaire [3]. La raie (003) correspond à la distance interlamellaire (d₀₀₃) tandis que la raie (110) située à $2\theta = 60$ est caractéristique à la distance moyenne entre les cations dans les feuillets (d₁₁₀).

Les distances réticulaires des rais (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-III.4. 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. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [5,6-7].

Des distances interlamellaires de 7,79 Å, 7,75 et 8,9 Å, sont observées respectivement pour les 3 premiers échantillons (figure-III.7, 8 et III.9), tandis que le spectre de **Fe (citrate)- Mg-Al-HDL** (figure-III.10) montre un déplacement de la raie *001* vers les petits angles avec une distance interlamellaire de 9,6 Å supérieure à celles des 3 premiers échantillons.

Les valeurs du paramètre *a* montrent qu'il reste stable dans les conditions d'échanges (intercalation, imprégnation) et qui dépend seulement de la composition des feuillets (*a* (où Mg-Al dans les feuillets) \neq *a* (où Mg-Fe-Al dans les feuillets)).





Figure-III. 8: Spectre DRX du solide Fe-Mg-Al-HDL non calciné, (*) : HDL





Figure-III.10 : Spectre DRX du solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL non calciné.↓ : ions NO₃⁻; ↓ : ions (Fe(citrate)(OH))^{2,5-}

II.4.2.Les échantillons calcinés :



La décomposition thermique de l'hydrotalcite peut être décrite comme mécanisme en deux étapes. Quand la HDL est calciné sous air jusqu'à 500- 600°C, on obtient de l'oxyde Mg(M)O avec (M= Fe, Al), où par ailleurs la HDL peut être reconstruite par simple hydratation grâce à l'effet mémoire. Aux températures > 600°C, on obtient de la spinelle MgM₂O₄ avec (M= Fe, Al), et l'hydrotalcite ne peut être reconstruit [8].

En effet, après la calcination de notre solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL à 600° C, la structure d'hydrotalcite est détruite avec la formation de phases d'oxydes métalliques : Mg(Al)O et Fe₂O₃. (figure-III.11).

II.5. Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

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.



Le spectre infrarouge montré sur la figure-III.12 pour l'échantillon Mg-Al-HDLnc est typique des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) étudiées et sont conformes bien aux résultats rapportés pour les hydrotalcites [6, 7-12]. Ainsi, la bande large d'adsorption centrée à 3467 cm⁻¹, observé sur le spectre de Mg-Al-HDLnc, est attribuée à la vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles présents dans les couches lamellaires et aux molécules d'eau logées dans l'espace interfeuillet de la structure hôte. Une adsorption vers 1634 cm⁻¹ est associée aux vibrations des molécules d'eau physisorbée. La bande d'absorption intense, située à 1384 cm⁻¹, est attribué au mode d'élongation v_3 des anions nitrates interlamellaires. Par ailleurs, les bandes de vibrations observées aux basses valeurs (au dessous de 1000 cm⁻¹) sont caractéristiques au mode de vibration M-O avec M : M⁺² ou M⁺³ [23,24].

II. Réactivité : Etude de la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure <u>de benzyle</u>

II.1. Introduction :

Nous avons étudié dans cette partie, l'activité, la sélectivité, et le mécanisme réactionnel de nos solides afin de déterminer leurs propriétés catalytiques, pour cela nous les avons testés dans l'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle selon la réaction de Friedel-Crafts suivante :





Les réactions de Friedel-Crafts sont habituellement utilisés en catalyse homogène, en utilisant des acides de Lewis dans la phase liquide tels que : FeCl₃, AlCl₃ 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 autres, 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) [13], les argiles (la montmorillonite K10) [14], les matériaux mésoporeux silicates type MCM-4, HMS, etc.... [15,16] 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 replacement des liquides par des matériaux solides permettrait aussi de diminuer les rejets polluants.

II.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.

II.3. Résultats et discussion :

II.3.1. Effet de l'ajout du Fer par différentes méthodes de synthèse sur les performances catalytiques du solide Mg-Al-HDL :

Nous avons étudié l'effet de l'ajout du Fer par trois méthodes de synthèse à savoir : la méthode de co-précipitation, d'imprégnation et d'intercalation sur les performances catalytiques du solide Mg-Al-HDL non calciné dans l'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle avec un rapport molaire Tol/ClBz=15 et une masse de catalyseur m_{cat} = 0.1g. La température de réaction est de 80°C. Le tableau- III.5 rapporte les résultats de cette étude.

Tableau-III.5: Les propriétés catalytiques des solides non calcinés Mg-Al-HDL_{nc}, Fe-Mg-Al-HDL_{nc}, Fe/Mg-Al-HDL_{nc} et Fe (citrate)-Mg-Al-HDL_{nc} à 80°C, rapport molaire Tol/ClBz = 15 et $m_{cat} = 0.1g$.

Catalyseur	Temps ^a	Sélectivité benzyle Toluène (BTol) (%)		Const.	Distribution des isomères		
	(min)			apparente de vitesse	o-BTol	m-BTol	p-BTol
		Benzyle	Poly-Benzyle	K_{a} (x10 ³ min ⁻¹)			
		Toluène	Toluène				
Mg-Al-HDLnc	220	83.4	16.6	10.9	38.0	2.2	43.2
Fe / Mg –Al-HDLnc	160	88.7	11.3	22.3	40.7	23	45.7
Fe-Mg-Al-HDLnc	110	99.6	0.4	32.6	46.1	2.5	51.0
Fe(citrate)-Mg-Al-	90	99.8	0.2	36.8	46.2	2.5	51.1
HDLnc							

^a Temps de réaction correspondant à la conversion totale du chlorure de benzyle.



Temps (min)

Figure-III.14: Effet de l'ajout du Fer sur la conversion du chlorure de benzyle à $T_{réa} = 80^{\circ}C. (\blacksquare)$: Fe (citrate)-Mg-Al-HDLnc, (\blacklozenge) : Fe-Mg-Al-HDLnc, (\blacklozenge) : Fe / Mg –Al-HDLnc, (\blacktriangle) Mg-Al-HDLnc.

D'après les résultats rapportés dans le tableau-III.5 et la figure-III.14, on constate que les catalyseurs à base de fer sont plus actifs que le catalyseur Mg-Al-HDL_{nc}. En outre, le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL_{nc} préparé par la méthode d'intercalation, possède une constante apparente de vitesse la plus élevée par rapport aux deux autres solides préparés par d'autres méthodes de synthèse à savoir le Fe/ Mg-Al-HDL_{nc} préparé par la méthode d'imprégnation et le Mg-Al-HDL_{nc} préparé par la méthode de co-précipitation. Par ailleurs, nous constatons aussi que ces catalyseurs contrôlent bien la sélectivité *ortho/ para* de cette réaction. En effet, une distribution des isomères similaire a été trouvée pour le catalyseur FeCl₃ testé dans la même réaction [17].

L'ordre d'activité décroissant pour les quatre solides est le suivant:

Fe (citrates)-Mg-Al-HDL_{nc}> Fe-Mg-Al-HDL_{nc}> Fe / Mg-Al-HDL_{nc} > Mg-Al-HDL_{nc}

II.3.2. Effet de la calcination sur les performances catalytiques du solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL :

Nous avons étudié l'influence de la calcination sur les performances catalytiques du solide Fe (citrate)- Mg-Al-HDL à une température de calcination de 600°C avec un rapport molaire Tol/ClBz= 15 et une masse de catalyseur de 0,1g.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau-III.6.

Tableau-III.6: Influence de la calcination sur l'alkylation de toluène en présence du solide Fe (citrate)- Mg-Al-HDL à 80°C avec un rapport molaire Tol/ClBz=15 et $m_{cat} = 0.1g$.

Catalyseur	Temps ^a	Sélectivité Benzyle Toluène (BTol) (%)		Const.	Distribution des isomères		
	(min)			de vitesse	o-BTol m-BTol p-H		p-BTol
		Benzyle Toluène	Poly-Benzyle Toluène	$(x10^3 \text{ min}^{-1})$			
Fe(citrate)-Mg-Al- HDL _{nc}	90	99.8	0.2	36.8	46.2	2.5	51.1
Fe(citrate)-Mg-Al- HDL-600	12.5	99.6	0.4	249.0	44.2	2.4	53.0

^a Temps de réaction correspondant à la conversion totale du chlorure de benzyle.

Les résultats rapportés dans le tableau-III.6 montrent que l'activation du catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL dans la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle dépend fortement de la calcination. En effet, le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL calciné à 600°C, possède une constante apparente de vitesse beaucoup plus élevée par rapport au solide non calciné. Cependant, pour la suite de notre travail, nous, nous somme intéressé aux performances catalytiques du solide Fe-Mg-Al-HDL préparé par la méthode d'intercalation et calciné à 600°C (Fe (citrate)-Mg-Al-HDL -600), en étudient les paramètres catalytiques suivants :

- Etude cinétique et mécanistique à savoir :
 - Effet da la température de réaction ;
 - Effet du rapport Tol/ClBz ;
 - Influence des effets électroniques ;
 - Effet du la réutilisabilité.

II.4. Etude cinétique et mécanistique:

II.4.1. 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 Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 à 60, 70 et 80°C avec un rapport molaire Tol/ClBz=15 et une masse de catalyseur de 0.1g (m_{cat} =0.1g). Le tableau-III.7 rassemble les valeurs calculées des sélectivités et des constantes apparentes de vitesse.

Tableau-III.7 : Propriétés catalytiques du catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 à différentes températures de réaction : 60, 70 et 80°C avec un rapport molaire Tol/ClBz=15 et m_{cat} =0.1g.

Température	Temps ^a	Sélectivité Benzyle Toluène (BTol) (%)		Const.	Distribution des isomères		
(°C)				de vitesse k_a (x10 ³ min ⁻¹)	o-BTol	m-BTol	p-BTol
		Benzyle Toluène	Poly-Benzyle Toluène				
60	20.2	100	-	144.3	46.3	2.5	51.2
70	16.3	100	_	189.9	45.3	2.5	52.2
80	12.5	99.6	0.4	249.0	44.2	2.4	53.0

^a Temps de réaction correspondant à la conversion totale du chlorure de benzyle.



Figure-III.16: Influence de la température de réaction sur la conversion du chlorure de benzyle pour le catalyseur Fe-Mg-Al-HDL préparé par la méthode d'intercalation. (\blacksquare): $T_{réa} = 80^{\circ}C$, (\blacklozenge): $T_{réa} = 70^{\circ}C$, (\blacktriangle): $T_{réa} = 60^{\circ}C$.

Les résultats rapportés dans le tableau-III.7 et la figure-III.16 montrent que l'activité du solide et la sélectivité en Benzyle Toluène varient sensiblement en fonction de la température de réaction. La vitesse de réaction augmente avec la température de réaction alors que la sélectivité en Benzyle Toluène diminue. En effet, le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 montre une meilleure activité catalytique à une température de réaction de 80°C.

II.4.2. Energie apparente d'activation:

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 Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 sont reportées dans l'équation d'Arrhenius pour pouvoir calculer l'énergie d'activation :

$$\mathbf{k}_{\mathbf{a}} = \mathbf{A} \, \mathbf{e}^{-\mathbf{E} \, \mathbf{a} \, / \, \mathbf{RT}}$$

Où :

E_a est l'énergie d'activation.

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

T : la température de réaction en Kelvin.

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

$$k_a = Ae^{-E a/RT} \Rightarrow Ln k_a = LnA - E_a/RT$$

 $Lnk_a = (-E_a/R) (1/T) + Ln A$

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 l'alkylation de toluène par le chlorure de benzyle sur le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 présentée dans la figure-III.15 donne une valeur de l'énergie apparente d'activation E_a égale à 20,7 kJ mol⁻¹.



Figure-III.15 : Estimation de l'énergie apparente d'activation pour l'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle sur le solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600.

II.4.3. Effet du rapport molaire Tol/ClBz :

Nous avons étudié la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle à 80° C en présence du catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 avec une masse de 0.1g (m_{cat}=0.1g) selon deux rapport molaires Tol/ClBz différents sont : 5 et 15.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau-III.8

Tableau-III.8 : L'influence du rapport molaire Tol/ClBz pour la l'alkylation du Toluène à 80°C pour le solide Fe (citrates)-Mg-Al-HDL-600.

Rapport molaire Tol/ClBz	Temps ^a (min)	Sélectivité Benzyle Toluène (BTol) (%)		Const. apparente de vitesse k_a $(x10^3 min^{-1})$	Distribution des isomères o-BTol m-BTol p-BTol		isomères p-BTol
		Benzyle Toluène	Poly-Benzyle Toluène				
5	19.9	84.7	15.3	143.9	38.7	2.0	44.0
15	12.5	99.6	0.4	249.0	44.2	2.4	53.0

^a Temps de réaction correspondant à la conversion totale du chlorure de benzyle.



Figure-III.17: Effet du rapport molaire Tol/ClBz sur la conversion du chlorure de benzyle pour le solide Fe-Mg-Al-HDL préparé par la méthode d'intercalation à $T_{réa}=80^{\circ}C. (\blacksquare)$: Tol/ClBz = 5, (�): Tol/ClBz = 15.

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

Cependant, la sélectivité en Benzyle Toluène diminue en diminuant le rapport molaire. Un faible rapport molaire entre le Toluène et le chlorure de benzyle favorise la production des produits secondaires (les Poly-Benzyle Toluène).

II.4.4. Influence des effets électroniques et stériques sur la réactivité :

II.4.4.1. 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 a 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 influer 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.

***** 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 [18]. Les réactivités en substitution électrophile aromatique d'anilines ou de phénols substitués ont également pu être corrélées par la méthode de Hammett [19]. 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 / ρ / 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 [18,19] pour les différents substituants utilisés ainsi que les effets électroniques observés pour différents groupements sont présentées dans le tableau suivant (tableau-III.9) :

Tableau-III.9: Les constantes σ^+ pour les différents substituants utilisés ainsi que les effets électroniques observés pour différents groupements.

substrats	R	Effets électroniques	σ^{+}
Benzène	Н	-	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.

II.4.4.2. Effet des substituants :

Dans cette partie, pour étudier les effets électroniques et stériques des substituants sur la réactivité, nous avons remplacé le Toluène par le Benzène (C_6H_6), le Para-Xylène (C_8H_{10}), et l'Anisole (C_7H_8O). La réaction se fait sur le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 avec une masse de 0.1g et température de réaction de 80°C. Le rapport molaire de : substrat/ClBz 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, CH_3 , $2CH_3$, OCH_3 . Le tableau-III.10 rapporte les valeurs calculées des constantes apparentes de vitesse pour les différents substrats.

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau-III.10 : L'effet du substitution sur les propriétés catalytiques du catalyseur Fe(citrate)-Mg-Al-HDL-600 à 80°C, et avec un rapport Substrat/ClBz=15.

Substrats	R	Const. apparente de vitesse k _a (x10 ³ min ⁻¹)
Benzène	Н	260.0
Toluène	CH ₃	249.0
P-xylène	2 CH ₃	240.2
Anisole	OCH ₃	191.0

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 $C_{12}H_{25}$, la réactivité des aromatiques portant plusieurs substituants suit l'ordre suivant :

OMe >Me >H [20]

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-III.18) 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 tel que, le groupement méthoxy.

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

Benzène > Toluène > p-Xylène > Anisole.

Cet ordre d'activité indique que pour ce type de catalyseur utilisé dans ce travail Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600, 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-III.18 : Graphique de Hammett pour l'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle sur le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600: 1 : Benzène ; 2 : Toluène ; 3 : P-Xylène ; 4 : Anisole.

Par ailleurs, la relation de Taft [18] 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-III.19).

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 Es tabulés par Charton [21] sont présentés dans le tableau-III.11:

Substrats	R	Es
BENZENE	Н	0
Toluène	CH ₃	-1.24
P-Xylène	2CH ₃	-
Anisole	OCH ₃	-0.55

Tableau-III.11 : Les paramètres Es tabulés par Charton [20]

A partir de la figure-III.19, 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-III.19: Graphique de Taft pour l'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle sur le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600: 1 : Benzène ; 2 : Toluène ; 3 : Anisole.

II.4.4.3. 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. Cependant, nous avons pensé à un autre 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. Un mécanisme similaire a été proposé par Bachari et coll. [22] pour la réaction du benzylation du benzène. 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 (ϕ -CH₂⁻ à ϕ -CH₂⁺⁾ 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.

Chapitre III : Résultats et discussion

Ils 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 formée sur ce site.

Cette étape peut être décrite comme suit :

 $\phi-CH_2Cl + Fe^{3+} \longrightarrow \phi-CH_2Cl^{+} + Fe^{2+} ,$ $\phi-CH_2Cl^{+} \longrightarrow \phi-CH_2^{+} + Cl^{-} ,$ $Fe^{2+} + Cl^{-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^{-} .$

Le mécanisme proposé est [22] :

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





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

II.4. 5. Effet de la réutilisabilité :

Nous avons examiné l'effet du recyclage et du vieillissement sur la stabilité et les propriétés catalytiques du solide Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600. Cette étude a été effectuée à $T_{réa}$ =80°C avec un rapport molaire Tol/ClBz=15 et m_{cat}=0.1g 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 toluène 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.12 et sur la figure-III.20.

Catalyseur	Temps ^a	Sélectivité benzyle Toluène (BTol) (%)		Const.	Distribution des isomères		
	(min)			apparente de vitesse	o-BTol	m-BTol	p-BTol
		Benzyle Toluène	Poly-Benzyle Toluène	$(\mathbf{x10}^3 \mathbf{min}^{-1})$			
Frais	12.5	99.6	0.4	249.0	44.2	2.4	53.0
Première réutilisation	13.1	99.2	0.8	241.3	44.0	2.2	53.0
Deuxième réutilisation	13.6	97.9	2.1	240.9	43.2	1.3	53.4

Tableau-III.12 : Effet de la réutilisation du catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 dans lal'alkylation du Toluène par chlorure de benzyle à 80°C, Tol/ClBz=15 et m_{cat} =0.1g.

^a Temps de réaction correspondant à la conversion totale du chlorure de benzyle.



Figure-III.20 : Effet de la réutilisation sur la conversion du chlorure de benzyle dans l'alkylation du toluène du catalyseur Fe-Mg-Al-HDL préparé par la méthode d'intercalation à $T_{réa}$ = 80°C, Tol/ClBz=15 (\blacksquare) : Frais, (\blacklozenge) : Première réutilisation, (\blacktriangle) : Deuxième réutilisation

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats rapportés dans le tableau-III.12 et sur la figure-III.20 montrent que le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 peut être utilisé plusieurs fois dans le processus d'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle sans changement significatif de ses propriétés catalytiques (activité et sélectivité en Benzyle Toluène). En effet, la constante apparente de la vitesse ainsi que la sélectivité en Benzyle Toluène valent respectivement 12.5 min, 99.6% et 249×10^{-3} min⁻¹ pour la première utilisation, 13.1min, 99.2% et 241.3×10^{-3} min⁻¹ pour la première réutilisation 13.6 min, 97.9% et 240.9×10^{-3} min⁻¹.

Références bibliographiques

[1]- Redouane Chebout, Didier Tichit, Géraldine Layrac, Akila Barama, Bernard Coq, Iuliana Cota, Eliana Ramirez Rangel, Francisco Medina, Solid State Sciences, Issue 6, June 12(2010)1013.

[2]- A.Vaccari, Catal.Today. 4 (1998) 53.

[3]- De. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, Synthesis of microporous matrials, Eds. Occelli M.L.Robson H Van Nostrand Reinhold. New-York. 2 (1992) 108.

[4]- L.Y. Wang, G.Q. Wu, D.G. Evans, Mat. Chem. Phys. 104 (2007) 133.

[5]- W.T. Reichle, J.Catal. 94 (1985) 547.

[6]- O. P. Ferreira, O. L. Alves, D.X. Gouveia, A. G. S. Filho, J.A.C. de Paiva, and J.M. Filho, Journal of Solide State Chemistry 177 (2004) 3058.

[7]- J.Das, D.Das, G.P.Dash, and K.M.Parida, Journal of Colloid and Interface Science. 251 (2002) 26.

[8]- S.Martinez-Gallegos, H.Pfeiffer, E.Lima, M.Espinosa, P.Bosch, S.Bulbulian, Micropor and Mesopor Materials. 94 (2006) 234.

[9]- W.T. Reichle, S.L.Kang, D.S. Evenhardt, J. Catal., 101 (1986).352 .

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

[11]- L. Vieille, I. Rousselot, F. Leroux, J.P. Besse, C. Taviot-Guého, Chem. Mater. 15 (2003) 4361.

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

[13]- B. Cog, V. Gourves, F. Figueras, Appl. Catal. A: Gen.100 (1993) 69.

[14]- T. Cseri, S. Bekassy, S. Rizner, F. Figueras, J. Mol. Catal. A: Chem.98 (1995) 101.

[15]- K. Bachari, O. Cherifi, Journal of Molecular Catal A: Chemical, 260 (2006) 19.

[16]- K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaïchouba, O. Cherifi, and F. Figueras, J. Catal. 221 (2004) 55.

[17]-R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervennal, Eur. patent 0422 986.(1991)

[18]- J. March, Avanced Organic Chemistry. 3rd ed.Wiley, New York. (1985).

[19]- A. Kirrmann, J. Cantacuzene, P. Duhamel, Chimie Organique, Armand Colin, Paris. (1971).

[20]- P. Beltrame. Chim. Ind. (Milan), 39 (1957) 270.
[21]- B. Charton. J. Am. Chem. Soc.97 (1975) 1552.

[22]- K. Bachari, J.M.M. Millet, P. Bonville, O. Cherifi, F. Figueras, J. Catal 249 (2007) 52.

[23]-J.Das, D.Das, K.M.Parida, J.coll. Intsci. 301 (2005)569.

[24]-J.A.Rivera, G.Fetter, Y.Jiùénez, M. M.Xochipa, P.Bosch, Appl.CatalA : Général.316 (2007)207.



➤ Nous avons synthétisé des catalyseurs de type hydrotalcites par différentes méthodes de synthèse à savoir la méthode de co-précipitation, imprégnation et une nouvelle méthode dénommée la méthode d'intercalation, pour la préparation de la HDL hybride (Fe (citrate)-Mg-AL-HDL), résultant de l'intercalation d'espèces invitées dans le domaine interfoliaire de HDL hôte. La préparation de la HDL hybride c'est effectué par un échange des anions initiaux du HDL hôte par les espèces invitées négativement chargées. En effet, les colloïdes de Fe⁺³ ont été préparés par hydrolyse contrôlée en présence d'un agent complexant fort (citrate). Ces espèces négativement chargées, sont intercalées par échange anionique dans l'espace lamellaire des structures hôtes HDL.

Nous avons caractérisé ces catalyseurs par plusieurs techniques physico-chimiques d'analyse, à savoir, l'analyse chimique, la diffraction des rayons X (DRX), la technique BET, la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermique différentiel et Thermogravimétrique (ATD /ATG).

L'analyse chimique par absorption atomique, nous a permet de confirmer le rapport molaire M (II)/M (III). La valeur trouvée est très proche à celle de la valeur théorique. L'analyse thermique a montré que la décomposition de nos solides, est caractérisée par deux transitions, la première est attribuée au départ des molécules d'eau physisorbée et interlamellaire sans perte de la structure pour les quatre solides, et la seconde est associée à la décomposition des anions intercalaires et à la déshydroxylation des feuillets; le matériau perd alors sa structure lamellaire et donne formation de l'oxyde mixte pour les échantillons Mg-Al-HDL, Mg-Fe-Al-HDL et Fe/Mg-AL-HDL. Pour l'échantillons Fe(citrate)-Mg-Al-HDL, la seconde décomposition est attribuée à la combustion du citrate organique et à la perte des hydroxyles constituant les feuillets. Elle se traduit par l'apparition de deux pics endothermique situés à environ 275 et 390°C. Ils sont associés respectivement à la libération simultanée de l'eau et du dioxyde de carbone, puis à la libération de dioxyde de carbone seul.

➤ La technique de diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, a confirmée la structure de l'hydrotalcites, 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.

Après calcination à 600°C, la diffraction des rayons X montre la formation de phases d'oxyde métallique Mg(Al)O et Fe₂O₃.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmée l'obtention des bandes caractéristiques de l'hydrotalcites.

➤ La technique BET, montre une très grande surface spécifique pour les hydrotalcites calcinés.

Cependant, ces catalyseurs type hydrotalcites ont été testés dans la réaction d'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle.

Plusieurs paramètres ont été élaborés, à savoir, l'effet de l'ajout du Fer par différentes méthodes de synthèse, l'effet de la calcination, l'effet de la température de réaction, l'effet du rapport Tol/ClBz, l'effet des substituants, ainsi l'effet de la réutilisabilité, en raison de savoir leurs l'influence sur les propriétés catalytiques (activité et sélectivité en Benzyle Toluène).

> Le catalyseur Fe (citrate)-Mg-Al-HDL-600 montre de meilleures performances catalytiques dans la réaction d'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle, cela est dû probablement à la formation de la phase d'oxydes métalliques Fe₂O_{3.}

Par ailleurs, 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 entraîne un autre mécanisme réactionnel c'est le 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.

➢ D'autre part, nous avons constaté que ces catalyseurs peuvent être utilisés plusieurs fois dans le processus d'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle sans changement significatif de ses propriétés catalytiques (activité et sélectivité en Benzyle Toluène).

En raison de la capacité d'échange anionique élevée des hydrotalcites, et leur faible coût, nous avons entamé un travail qui est en cour, sur leurs applications dans les domaines suivants:

- L'adsorption des polluants organiques et /ou les métaux lourds.
- Traitement des effluents gazeux, et la dégradation des polluants organiques par voie photocatalytique et par le procédé de fenton.

\mathfrak{D}

ملخص

لقد اهتممنا في هذا الموضوع بصفة خاصة بتحضير مواد محفزة جديدة قاعدية من النوع الهيدروتلسيت : Fe-Mg-AI-HDL حضرت بطرق تركيب مختلفة نذكر الترسيب الإقحام طريقة التبادل الأيوزي وطريقة جديدة هي طريقة الإقحام في الفضاء بين الصفائح للطبقات المزدوجة الهيدروكسلي عن طريق التبادل الأيوني. و قمنا في هذا البحث بدراسة بعض الخواص الفيزيوكيميائية للمواد المحفزة مثل التحليل الكيميائي , طريقة انكسار الأشعة الصينية DRX, طريقة T الأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري والتفاضلي ATD /ATG و استعمالها في معادلة التفاعل الالكيلي لتوليان مع كلور ور البنزيل. الأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري والتفاضلي ATD /ATG و استعمالها في معادلة التفاعل الالكيلي لتوليان مع كلور ور البنزيل. التنائج المتحصل عليها اضهرت أن المحفز الحقر الذي حضر بطريقة الجديدة والمكلسن في درجة حرارة مئوية 600 يدانية ألعاعل الالكيلي لتوليان مع كلور ور البنزيل وهذا راجع لتشكل اكاسيد المعادن مثل 300.

منَّ جُهة أُخَرَى وجدناً أن آلية التفاعلُ مختلفة عن باقي التفاعلات الحمضية المعتادة المعروفة في معادلات فريدل و كرافست فهي آلية redox التي اضهرت درجة عالية من الاستقلال للأثار الالكترونية للمستبدلات و الأثار الفراغية وبالتالي يمكن استخدام هذه المواد المحفزة مع ركائز نشاطية منخفضة آلية التفاعلredox مضمونة من تخفيض و إعادة أكسدة الحديد.

كلمات المفتاح التحفيز القاعدي كلور ور البنزيل التوليان النانوكومبوزيت Fe-Mg-Al-HDL علاقة هاميت

Abstract

In this work, we are particularly interested in the synthesis of new basic hydrotalcites materials: Fe-Mg-Al-HDL prepared by different synthesis methods including the method of co-precipitation, impregnation and a new method called the method of intercalation by anion exchange in the lamellar space of the host structures HDL. Our solids prepared were characterized by analysis chemical, X-ray diffraction (XRD), BET technique, infrared spectroscopy and analysis thermogravémitrique (ATG) and tested in the alkylation of toluene by benzyl chloride reaction.

The Fe-Mg-Al-HDL materials prepared by the method of intercalation were very active alkylation catalysts with almost 100% selectivity to monoalkylated product and showed excellent stability.

The kinetics of the alkylation of toluene over this catalyst has been thoroughly investigated. These catalysts can also be reused in the alkylation of toluene for several times. A plausible reaction mechanism for the toluene alkylation over iron mesoporous molecular sieves materials is proposed.

Keywords: Basic Catalyze; Benzyl chloride; Toluene; Fe-Mg-Al-HDL nanocomposite materials; Hammett relationship

<u>Résumé</u>

Dans le présent travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux basiques de type hydrotalcites : Fe-Mg-Al-HDL préparés par différentes méthodes de synthèse à savoir la méthode de co-précipitation, imprégnation et une nouvelle méthode dénommée la méthode d'intercalation par échange anionique dans l'espace lamellaire des structures hôtes HDL. Nos solides préparés, ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse, à savoir, l'analyse chimique, la diffraction des rayons X (DRX), la technique BET, la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermique différentiel et Thermogravimétrique (ATD /ATG) et testés dans la réaction d'alkylation du Toluène par le chlorure de benzyle.

Les résultats du test catalytique ont montrés que le catalyseur Mg-Fe-HDL préparé par la nouvelle méthode de synthèse (la méthode d'intercalation) et calciné à 600°C présente de meilleures performances catalytiques dans la réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle, cela est dû probablement à la formation de la phase d'oxyde métallique Fe₂O₃.

Par ailleurs, 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 entraîne un autre mécanisme réactionnel c'est le mécanisme redox. En effet, le cycle Redox est assuré par la réduction et la réoxydation du fer. Le mécanisme redox a montré 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.

Mots clés: Catalyse basique ; Chlorure de benzyle; Toluène ; Fe-Mg-Al-HDL nanocomposites ; Relation de Hammett.