

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université M'HAMED BOUGUERRA -BOUMERDES-
Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie
Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT

Spécialité : *Génie Chimique*
Option : *Pétrochimie*

Par

M^{me} CHEMAT –DJENNI Zoubida

THEME

**Etude du processus d'isomérisation du *m*-xylène :
Réaction, catalyseurs et modes de chauffage
conventionnel et micro-ondes**

Soutenu le : lundi 27 octobre 2008

Devant le jury composé de :

Président : Mr. H. KHALAF	Professeur à l'USD de Blida
Rapporteur : Mr. B. HAMADA	Professeur à l'UMB de Boumerdès
Examineur : Mr. F. GARIN	Professeur à l'Université de Strasbourg
Examineur : Mr. Dj. HADJ BOUSSAAD	Professeur à l'USD de Blida
Examineur : Mr. A. BOUCENA	Professeur à l'UMB de Boumerdès
Examineur : Mr. O. KADDOUR	Maître de conférence à l'UMB de Boumerdès

*A la mémoire de mon père, CHEMAT Akacha,
qui m'a appris l'amour de la science et la persévérance dans la vie*

*A toi ma tendre Mère, qui m'a appris à travers ton Elixir de douceurs,
la gentillesse, l'honnêteté et l'amour d'autrui.*

A mes trois lumières RIADH, ADEL et AKRAM

A mon cher Mari Mohamed et à toute ma famille

Remerciements

« La connaissance est la seule chose qui s'accroît lorsqu'on la partage »

Sadra Boudjema – Ordre du grand vol

Au terme de cette thèse, je tiens à remercier tous ceux qui, par leur aide, leur compétence et leur disponibilité, ont contribué à son aboutissement. L'expérience acquise, tant sur le plan technique que sur le plan humain, m'a été très précieuse.

Je témoigne ici ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Mr Hamada Boujemaa, professeur au département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques et directeur du Laboratoire de Synthèse Pétrochimique, qui a su me guider et m'encourager dans toutes mes démarches en me donnant les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet. Ce travail n'a pu être mené à bonne fin que grâce à sa collaboration de tout instant.

Mes vifs remerciements vont à Mr F. CHEMAT, professeur à l'Université d'Avignon, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, et d'avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire pour l'aboutissement de ce travail. Je suis particulièrement touchée du temps que vous m'avez accordé et des longues et enrichissantes discussions particulièrement sur les micro-ondes.

C'est un très grand honneur et un très grand plaisir d'avoir pu réunir mes enseignants de graduation et de post graduation pour juger cette thèse.

Je tiens à remercier Mr H. KHALAF, professeur à L'USD de Blida, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury. Qu'il soit assuré de ma plus entière reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie Mr F. GARIN, Professeur à l'Université de Strasbourg, pour le grand honneur qu'il me fait de juger ce travail et de faire partie du jury de cette thèse.

Mes remerciements vont à Mr Dj. HADJ BOUSSAAD, professeur à l'USD de Blida, pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de faire partie du jury de cette thèse. Un grand merci pour votre encadrement pédagogique.

Je remercie également à Mr O. KADDOUR, Maître de conférence à l'UMB de Boumerdès, pour l'honneur qu'il me fait de faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Mr A. BOUCENA, professeur à l'UMB de Boumerdès, de m'avoir honoré de sa participation dans le jury de cette thèse et les conseils qu'il m'a prodigués à une étape clé de la thèse.

Merci aussi à Messieurs M. BELKADI et B. KERTOUT respectivement responsable du laboratoire des analyses minéralogiques et ingénieur au CRD -SONATRACH pour les analyses de DRX et BET.

Je tiens à remercier chaleureusement Lila, secrétaire du Laboratoire de Synthèse Pétrochimique, pour sa disponibilité et sa gentillesse, Merci également Yamina.

Enfin, je remercie tendrement ma maman Djamilá et mon mari Mohamed ainsi que ma famille pour leur fort soutien moral. Sans eux, ce diplôme n'aurait pas lieu d'être.

Abstract

The present work reports successively three aspects of isomerisation's process of *m*-xylene : the reaction, the catalyst and the mode of heating. The chemical phenomena's or /and physical of each of the aspects of the process have been studied and detailed. The first part of this study starts from the putting of new catalysts with tacking as base the Algerian clay (bentonite). We have prepared different catalysts of montmorillonite pillared having undergone different thermal treatments by conventional heating and micro-waves. A particular care has being gave to the characterisation of these catalysts which showed a thermal stability of micro-porous material, with specific areas between 220 and 270 m²/g and the basal spacing situated between 17-18 Å. This, permitted us to judge of their effectiveness and of their real competitiveness comparing to other commercial industrial catalysts such as AC-37 with a model reaction as isomerisation of *m*-xylene. The second stage of this work consists of the study of the isomerisation's reaction under micro-waves heating. The reduced times of reactions and strong augmentations of yields and of selectivity used in the literature, elaborated us to apply this technique to accelerate our process. The last part of this work was directed naturally to a part of the "expectation of under micro-waves reactions", with the conception and the use of new tool of modelisation for the expectation of the action of micro-waves on the chemical reactions.

Key works : isomerisation, xylene, micro-waves, catalyst, pillared clay, prediction.

Résumé

Ce travail rapporte successivement les trois aspects du procédé d'isomérisation du *m*-xylène : la réaction, le catalyseur et le mode de chauffage. Les phénomènes chimiques et/ou physiques de chacun des aspects du procédé ont été étudiés et détaillés. La première partie de cette thèse commence par la mise au point de nouveaux catalyseurs en prenant comme base la bentonite algérienne. Nous avons préparé divers catalyseurs de montmorillonite pontés ayant subis divers traitements thermiques par chauffage conventionnel et micro-onde. Un soin particulier a été donné à la caractérisation de ces catalyseurs qui a montré une stabilité thermique de ces matériaux microporeux, avec des surfaces spécifiques comprises entre 220 et 270 m².g⁻¹ et des distances basales se situent entre 17-18 Å. Cela nous a permis de juger de leurs efficacités et de leurs réelles compétitivités par rapport à d'autres catalyseurs industriels commerciaux comme le AC-37 avec une réaction modèle comme l'isomérisation du *m*-xylène. Une seconde étape du travail concerne l'étude de la réaction d'isomérisation sous chauffage micro-ondes. Les temps de réaction réduits et les fortes augmentations de rendements et de sélectivité évoqués dans la littérature nous ont poussé à appliquer cette technique pour accélérer le processus utilisé. La dernière étape de cette thèse est orientée naturellement vers le volet sur la "prévision des réactions sous micro-ondes", avec la conception et la mise au point d'un nouvel outil de modélisation pour la prévision de l'action des micro-ondes sur les réactions chimiques.

Mots clés : isomérisation, xylène, micro-onde, catalyseur, argile pontée, prédiction.

(-)

/

()

18 17

¹⁻ ² 270 220

Á

- 37

AC

"

"

SOMMAIRE

	Page
Introduction générale	1
Première Partie "Analyse bibliographique : de la réaction au procédé"	
Chapitre I : Isomérisation des xylènes	
I.1- Introduction	7
I.2- Production et utilisation des xylènes	7
I.3- Fonctions thermodynamiques et compositions à l'équilibre des éthylbenzènes C ₈	8
I.4- Mécanismes de transformation du <i>m</i> -xylène	13
Chapitre II : Les catalyseurs à base d'argiles pontées	
II.1- Introduction	24
II.2- Généralités	25
II.3- Propriétés catalytiques des argiles pontées	32

Chapitre III : Le chauffage par micro-ondes et sa place dans les procédés de synthèse

III.1. Présentation générale du chauffage micro-ondes.	35
III.1.1. Les ondes électromagnétiques – définitions	35
III.1.2. Description et fonctionnement du four à micro-ondes	36
III.1.3. Principe et mécanisme du chauffage par micro-ondes	37
III.2. Etat des lieux des travaux effectués en synthèse organique assistée par le chauffage micro-ondes	42
III.2.1. Réactions étudiées dans les laboratoires de recherche	42
III.2.2. Quelques applications industrielles des micro-ondes.	52

Références bibliographiques	54
--	-----------

Deuxième Partie “Expérimentale”

Chapitre I : Préparation des catalyseurs et test catalytique : Matériels et méthodes

I.1. Préparation des catalyseurs d’argiles pontées	68
I.2. Caractérisation des catalyseurs	71
I.2.1. Analyse chimique	71
I.2.2. Capacité d’Echange Cationique (CEC)	73
I.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	74
I.2.4. Mesures texturales (Méthode BET)	77
I.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	79
I.2.6. Microscope électronique à balayage (MEB)	81
I.2.7. Mesure de l’acidité des solides	82
I.3. Performances catalytiques de la réaction d’isomérisation du <i>m</i> -xylène avec les catalyseurs d’argiles pontées.	85
I.3.1. Dispositif catalytique.	85
I.3.2. Analyse chromatographique.	85
I.3.3. Conditions opératoires	86
I.3.4. Effet de la température sur la réaction d’isomérisation.	88
I.3.5. Effet de la vitesse spatiale sur la réaction d’isomérisation du <i>m</i> -xylène.	93
I.4. Etude du procédé de la réaction d’isomérisation du <i>m</i> -xylène avec un catalyseur industriel le AC-37.	94

Chapitre II : Isomérisation du *m*-xylène assistée par micro-ondes

II.1. Introduction	105
II.2. Etude cinétique comparative entre le chauffage micro-onde et le chauffage conventionnel.	106
II.2.1. Rappels cinétiques.	106
II.2.2. Détermination de l’ordre de la réaction.	108
II.2.3. Détermination de l’énergie d’activation.	110
II.3. Influence de la nature du chauffage sur la conversion et la sélectivité	112
II.4. Conclusion.	115

Chapitre III : Prévion des réactions de synthèse organique assistées par micro-ondes : activation moléculaire ou accélération physique

III.1. Introduction.	117
III.2. Paramètres influant la synthèse organique sous chauffage micro-ondes	118
III.2.1. Sur-ébullition des liquides sous chauffage micro-ondes	119
III.2.2. Sélectivité et rapidité du chauffage par micro-ondes	120
III.2.3. Pressions et températures induites par le chauffage micro-ondes	122
III.3. Différents types de synthèses assistées par chauffage micro-ondes.	124
III.3.1. Réactions en milieu homogène	124
III.3.2. Réactions en milieu hétérogène.	128
III.3.3. Réactions en milieu 'sec'	130
III.4. Question fondamentale sur la chimie sous micro-ondes : activation chimique et accélération physique	133
III.5. Prévion des réactions chimiques assistées par chauffage micro-ondes : mise au point d'un modèle de calcul pour les cinétiques des réactions sous micro-ondes	136
III.6. Application du modèle à quelques réactions de synthèse organique.	140
III.7. Conclusion	140
Références bibliographiques.	141
Conclusion Générale	144

Introduction générale

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.

L'isomérisation des xylènes est une réaction qui a beaucoup suscité l'intérêt des chercheurs et des industriels ces deux dernières décennies [1-5], vu la demande sans cesse croissante. Annuellement, elle sera, durant la prochaine décennie de 18 millions de tonnes pour le para xylène. Les recherches sont axées dans la chimie du solide afin de développer de nouveaux matériaux catalytiques actifs, sélectifs et stables, d'une part, économiques et écologiques, d'autre part. Le procédé englobant le chauffage est devenu ces derniers temps un enjeu important vu le coût énergétique. Pour cela, les chimistes ont cherché à maîtriser ou à accélérer les réactions chimiques par un flux d'énergie d'ordre mécanique, thermique ou électromagnétique. Le simple fait de chauffer ou de mélanger un milieu réactionnel est un de ces moyens de contrôle. Les avancées technologiques ont fait naître des applications encore plus spécifiques qui sont maintenant utilisées dans notre quotidien. Le chauffage par micro-ondes, par exemple, participe à cette maîtrise, tout en réduisant au maximum la consommation d'énergie par la sélectivité de leur action. De plus, les contraintes écologiques, l'émergence des systèmes de normalisation et de sécurité industrielle, incitent les chimistes à découvrir de nouvelles applications aux technologies innovantes, comme le chauffage micro-ondes, dans les procédés de synthèse chimique ou bien de traitement thermique des solides. Toutes visent une performance accrue, un meilleur respect de l'environnement et une diminution de la facture énergétique.

Cette thèse rapporte successivement les deux thèmes de recherche indépendants que nous avons été amenés à développer. Le premier thème concerne la mise au point de nouveaux catalyseurs en prenant comme base la bentonite algérienne. Nous tenterons de préparer divers catalyseurs de montmorillonite pontés ayant subis divers traitements thermiques par chauffage conventionnel et micro-ondes. Un soin particulier a été donné à la caractérisation de ces catalyseurs qui nous permettra de juger de leurs efficacités et de leurs réelles compétitivités par rapport à d'autres catalyseurs industriels commerciaux comme le AC-37 par exemple. Le second thème concerne l'étude de la réaction d'isomérisation sous chauffage micro-ondes. Les temps de réaction réduits et les fortes augmentations de rendements et de sélectivité traduits dans la littérature nous ont poussé à appliquer cette technique pour accélérer notre processus.

La première partie de ce travail présente une étude bibliographique sur les trois aspects de notre procédé d'isomérisation : la réaction, le catalyseur et le mode de chauffage. Cette bibliographie fera état des travaux ultérieurs ainsi que la description des phénomènes chimiques et/ou physiques qu'on retrouve dans chacun de ses aspects du procédé. La réaction d'isomérisation du xylène sera décrite avec ses différents mécanismes possibles ainsi que les divers catalyseurs utilisés par différents chercheurs ces dernières années. Les différentes argiles pontées fréquemment utilisées comme catalyseurs dans l'industrie chimique seront listées et détaillées. Une présentation de la physique du chauffage par micro-ondes et de l'état de l'art de son application en synthèse organique tant au niveau de la recherche fondamentale qu'en milieu industriel complètera cette partie bibliographique.

La deuxième partie de la thèse est orientée vers l'étude de la spécificité du chauffage micro-ondes et l'apport considérable qu'il peut apporter aussi bien dans la préparation des catalyseurs que dans la synthèse organique. Un volet sur la "prévision des réactions sous micro-ondes" sera traité avec la conception et la mise au point d'un nouvel outil de modélisation pour la prévision de l'action des micro-ondes sur les réactions chimiques.

Première Partie

Analyse bibliographique :
de la réaction au procédé

Dans cette partie bibliographie, nous présenterons les trois aspects du procédé d'isomérisation du *m*-xylène : la réaction, le catalyseur et le mode de chauffage. Cette bibliographie fera état des travaux ultérieurs ainsi que la description des phénomènes chimiques et/ou physiques qu'on retrouve dans chacun des aspects du procédé.

Dans un premier chapitre, nous présenterons la réaction d'isomérisation du xylène et ses différents mécanismes possibles. Les différents catalyseurs ainsi que les résultats de leur utilisation dans la réaction d'isomérisation du xylène par différents chercheurs ces dernières années ainsi que leurs différents modes opératoires et adduits de la réaction seront présentés et résumés dans un tableau récapitulatif.

Dans le second chapitre, nous exposerons, les différentes argiles fréquemment utilisées comme catalyseurs dans l'industrie chimique. Cette étude nous amènera vers le constat de valoriser une de nos nombreuses ressources naturelles algériennes : la bentonite. Mais, dans un souci de compétitivité vis-à-vis d'autres catalyseurs comme les zéolithes, nous présenterons la méthode de pontages des argiles qui accroît les pores de la bentonite et la rend efficace et compétitive par rapport aux autres zéolithes commerciales. D'un autre côté, les catalyseurs préparés seront testés sur la réaction d'isomérisation du *m*-xylène avec des conditions opératoires différentes. En dernier, nous étudierons le procédé de cette réaction avec un catalyseur industriel le AC-37 .

Dans le dernier chapitre, une présentation de la physique du chauffage par micro-ondes et de l'état de l'art de son application en synthèse organique tant au niveau de la recherche fondamentale qu'en milieu industriel sera abordée.

Chapitre I

Isomérisation des xylènes

I.1- Introduction

L'isomérisation des xylènes, et plus précisément du méta-xylène, est une réaction bien connue de la catalyse acide. Elle a suscité l'intérêt des chercheurs ces deux dernières décennies pour deux raisons essentielles. D'une part, vu le taux de croissance prévu de demande annuelle de 7% dans la prochaine décennie pour le para xylène, un des isomères le plus consommé au monde [6] par rapport aux autres isomères, un marché potentiel pour l'industrie pétrochimique [7, 8]. D'autre part, la réaction d'isomérisation des xylènes est devenue un modèle de réaction pour la caractérisation de certains catalyseurs afin de vérifier leurs activités, leurs stabilités et leurs sélectivités [9-11].

Toutefois, des publications de plus en plus récentes [11-19] mettent en évidence une grande complexité dans les modes de transformations des xylènes et dans leur dépendance vis-à-vis de l'acidité et la porosité. Cette transformation met en jeu deux réactions compétitives :

- L'isomérisation en ortho- et para-xylènes généralement considérée comme monomoléculaire.
- Et sa dismutation en toluène et triméthylbenzènes par un mécanisme bimoléculaire.

Cependant, les particularités structurales spécifiques des zéolithes avec de différents rapports silicium/aluminium de la charpente et la présence de cations mobiles, sont responsables des propriétés physico-chimiques de ces composés.

Ces propriétés induisent le grand intérêt des chercheurs à tester un grand nombre de ces zéolithes sur la réaction de transformation des xylènes [11-19].

I.2- Production et utilisation des xylènes

Le terme xylène se réfère à une fraction de trois isomères ortho-, méta- et para- du diméthylbenzène. En terme de volume, c'est l'un des 30 composés chimiques les plus produits au monde : environ 22 millions de tonne par an [6].

Le xylène est produit à partir du pétrole par le processus de reforming catalytique du naphtha; de la fraction C₈ aromatique issue de la distillation du reformât [20].

Les quantités relatives des isomères du xylène à l'équilibre thermodynamique (200-500°C) sont : méta- (47,5%) , ortho- (22,5%), para- (23%) et l'éthylbenzène (7%).

L'isomérisation des xylènes est employée pour adapter des volumes croissants des différents isomères selon des demandes du marché [21, 22].

Le para-xylène est l'isomère commercialement le plus important (80% du marché du xylène). Il est principalement employé dans la fabrication de l'acide téréphtalique ou de son ester, le diméthyltéréphtalique, servant à la fabrication du PE (polyéthylènetéréphtalate) et des fibres polyester, par exemple le "Tergal" [6, 21, 22].

La consommation mondiale de l'ortho-xylène est, en 2003, de 4,2 millions de tonnes [6]. Son unique débouché est la fabrication de l'anhydride phtalique utilisé à plus de 60% pour la fabrication de résines polyester insaturées employées dans des composites (domaine maritime et construction) et de résines d'alkyles servant de revêtement de surface.

Quant au méta-xylène, malgré sa grande proportion dans le mélange des isomères, près de 50%, sa consommation mondiale ne dépasse pas les 200 000 tonnes par an [6]. Il est employé, quasi exclusivement, dans la production de l'acide isophtalique destiné à la synthèse de résines polyester insaturées.

Le mélange issu du reformage, souvent enrichi en méta-xylène, est appelé xylène, il est utilisé comme solvant par les industries de l'impression, du caoutchouc et du cuir. Il est employé comme diluant dans la peinture et les vernis. Il est présent en faibles quantités dans les carburants pour l'aviation. Sa consommation mondiale annuelle est d'environ 2 millions de tonnes [6].

I.3- Fonctions thermodynamiques et compositions à l'équilibre des éthylbenzènes en C_8

En pratique, La réaction d'isomérisation des xylènes est la plus importante dans les réactions d'isomérisations des alkylbenzènes en C_8 . Mais, elle ne se déroule pas totalement du fait des contraintes thermodynamiques (Tab I.1).

Les résultats de calculs des compositions à l'équilibre des hydrocarbures aromatiques en C_8 , tirés de la référence [23], sont représentés sur les figures (I.1 et I.2) sous forme de graphes montrant la teneur de chaque isomère en fonction de la température.

D'autant plus, la répartition montrée sur la figure I.1, correspondant aux conditions auprès desquelles se déroule seulement la réaction d'isomérisation des xylènes, tandis que les données de la figure I.2, caractérisent l'état du système durant lequel se déroule non seulement la transformation des xylènes mais aussi celle de l'éthylbenzène .

Tableau I.1 : Fonctions thermodynamiques des hydrocarbures aromatiques C₆-C₈

Fonctions thermodynamiques	Température (°K)								
	298	300	400	500	600	700	800	900	1000
Benzène									
C _p [°] (J/mol.°K)	81,56	82,14	131,77	137,10	157,75	174,52	188,35	199,93	209,67
S [°] (J/mol.°K)	268,94	269,48	297,24	325,00	351,87	377,50	401,74	424,60	446,17
ΔH [°] _f (kJ/mol)	82,85	82,72	77,58	73,32	69,85	67,05	64,83	63,12	61,95
ΔG [°] _f (kJ/mol)	129,54	129,54	146,34	164,50	182,50	201,52	220,87	240,48	260,29
Toluène									
C _p [°] (J/mol.°K)	103,54	104,25	139,95	171,30	197,30	218,30	236,63	251,76	264,68
S [°] (J/mol.°K)	320,36	321,02	356,01	390,70	424,31	456,37	486,76	515,52	542,77
ΔH [°] _f (kJ/mol)	49,95	49,83	43,22	37,83	33,52	30,26	27,80	26,08	25,12
ΔG [°] _f (kJ/mol)	121,89	122,35	147,55	174,31	201,98	230,36	259,08	288,13	317,30
Ethylbenzène									
C _p [°] (J/mol.°K)	128,28	129,08	170,38	206,28	235,28	260,33	280,69	297,91	312,54
S [°] (J/mol.°K)	360,11	360,94	403,83	445,84	486,13	524,38	560,54	594,61	626,75
ΔH [°] _f (kJ/mol)	29,76	29,59	21,86	15,51	10,37	6,40	3,34	1,13	-0,21
ΔG [°] _f (kJ/mol)	130,46	131,04	166,11	202,94	240,89	279,68	318,89	358,52	398,35
<i>m</i> -xylène									
C _p [°] (J/mol.°K)	127,45	128,16	167,33	202,44	232,03	256,78	277,59	295,23	310,28
S [°] (J/mol.°K)	357,35	358,14	400,49	441,70	481,29	518,99	554,64	588,42	620,31
ΔH [°] _f (kJ/mol)	17,22	17,05	9,11	2,38	-3,14	-7,48	-10,87	-13,33	-14,96
ΔG [°] _f (kJ/mol)	118,75	119,34	154,70	191,90	230,32	269,61	309,40	349,62	390,08
<i>o</i> -xylène									
C _p [°] (J/mol.°K)	133,13	133,84	171,51	205,28	234,00	258,16	278,56	295,94	310,78
S [°] (J/mol.°K)	352,42	353,25	397,02	439,03	479,03	516,98	552,81	586,66	618,64
ΔH [°] _f (kJ/mol)	18,98	18,81	11,37	4,97	-0,29	-0,447	-7,73	-10,16	-11,66
ΔG [°] _f (kJ/mol)	121,97	122,60	158,38	195,87	234,50	274,04	314,00	354,38	395,01
<i>p</i> -xylène									
C _p [°] (J/mol.°K)	126,74	127,45	165,95	200,89	230,57	255,48	276,47	294,23	309,40
S [°] (J/mol.°K)	352,08	352,88	394,93	435,81	475,10	512,59	548,08	581,73	613,53
ΔH [°] _f (kJ/mol)	17,93	17,77	9,70	2,84	-2,80	-7,32	-10,83	-13,42	-15,09
ΔG [°] _f (kJ/mol)	121,01	121,64	157,54	195,33	234,33	274,25	314,71	355,55	396,62

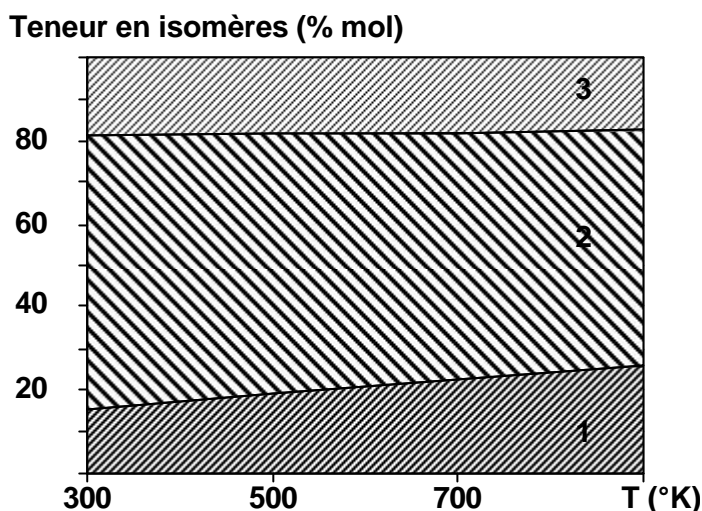


Figure I.1 : répartition à l'équilibre des produits d'isomérisation des xylènes
(1) *o*-xylène ; (2) *m*-xylène ; (3) *p*-xylène

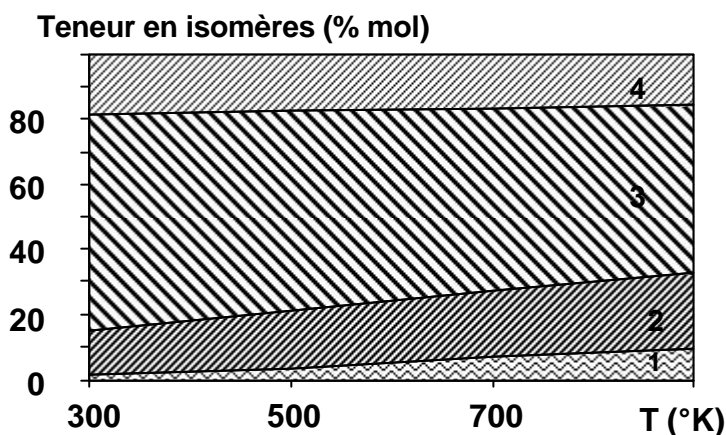


Figure I.2 : distribution à l'équilibre des isomères d'alkyles benzènes en C₈
(1) éthylbenzène ; (2) *o*-xylène ; (3) *m*-xylène ; (4) *p*-xylène

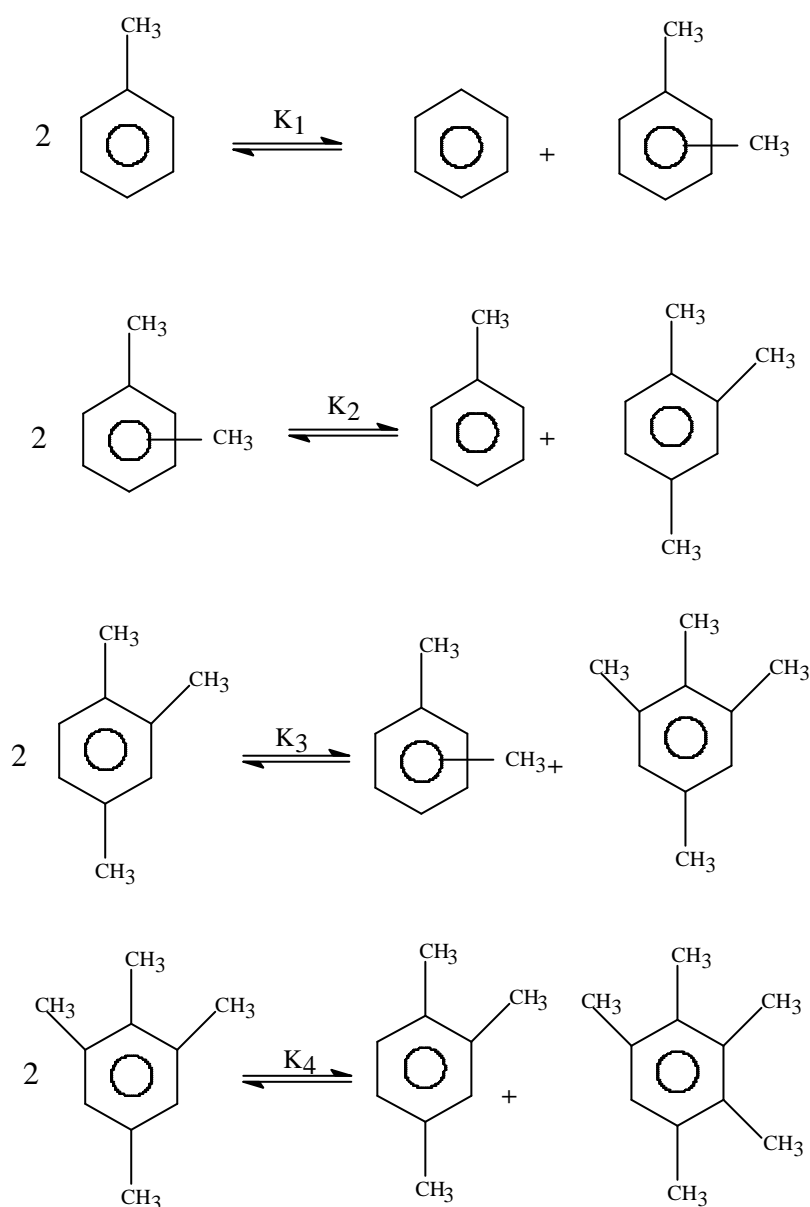
Il y a lieu de souligner, que durant la transformation thermique des xylènes individuels, ou de l'éthylbenzène, la vitesse de transformation des xylènes en éthylbenzène, ainsi que celle de l'éthylbenzène en xylène est extrêmement faible.

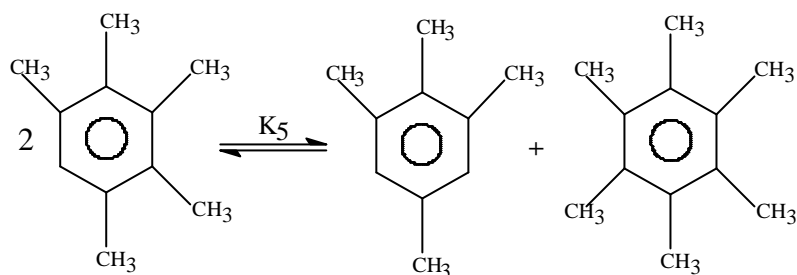
Les catalyseurs de type acide accélèrent rapidement la réaction d'isomérisation des xylènes, qui n'a pas d'influence sur la vitesse d'isomérisation de l'éthylbenzène. Cependant en utilisant comme additif des métaux du groupe du platine (Pt) sur support (catalyseurs bifonctionnels), l'isomérisation de l'éthylbenzène, dans des conditions appropriées, se déroule d'une manière intense, dont les produits de réactions, les isomères xylènes sont présents en quantité équimolaires aux conditions d'équilibres.

Ainsi, et dans ce cas, on est confronté à un cas typique où le déroulement de la réaction de transformation des hydrocarbures est thermodynamiquement possible, mais la vitesse des

différents stades du procédé est faible, elle peut être accélérée en influant sur le facteur cinétique avec l'utilisation de catalyseurs. D'autant plus, qu'en fonction de la nature des centres actifs, le catalyseur peut avoir une sélectivité importante.

La comparaison des données bibliographiques a permis de conclure que les valeurs calculées des concentrations à l'équilibre des isomères xylènes, obtenues par différents chercheurs sont très proches les uns des autres [24, 25].





$$K_1 = x_1 x_3 / x_2^2 \quad ; \quad K_2 = x_2 x_4 / x_3^2 \quad ; \quad K_3 = x_3 x_5 / x_4^2 \quad ; \quad K_4 = x_4 x_6 / x_5^2 \quad ; \quad K_5 = x_5 x_7 / x_6^2$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 = 1$$

avec :

K_i : constante d'équilibre

x_1 : benzène

x_2 : toluène

x_3 : xylène

x_4 : triméthylbenzène

x_5 : tétraméthylbenzène

x_6 : pentaméthylbenzène

x_7 : hexaméthylbenzène

Les résultats de ce système d'équations permettent de déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre des produits de dismutation des xylènes (Tab. I. 2).

Tableau I.2 : Concentration à l'équilibre des produits de dismutation des xylènes (% mol.)

Température (°K)	300	400	500	600	700	800	900	1000
Benzène	3,7	4,1	4,4	4,5	4,7	4,9	5,0	5,0
Toluène	31,8	32,0	32,2	32,4	32,4	32,6	32,8	32,9
<i>o</i> -xylène	4,7	5,2	5,7	6,0	6,2	6,4	6,5	6,6
<i>m</i> -xylène	17,4	15,9	14,8	14,0	13,5	12,8	12,3	12,1
<i>p</i> -xylène	6,9	6,7	6,5	6,3	6,1	5,8	5,5	5,4
1,2,3-triméthylbenzène	0,8	1,3	1,7	2,0	2,2	2,3	2,4	2,5
1,2,4-triméthylbenzène	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7
1,3,5-triméthylbenzène	11,6	9,3	8,1	7,2	6,5	6,0	5,5	5,2
1,2,3,4-tétraméthylbenzène	0,4	0,8	1,0	1,3	1,6	1,9	2,2	2,3
1,2,3,5-tétraméthylbenzène	2,8	3,8	3,9	4,4	4,7	5,0	5,3	5,4
1,2,4,5-tétraméthylbenzène	2,2	2,7	2,7	3,0	3,0	3,1	3,3	3,3
pentaméthylbenzène	0,4	0,8	1,3	1,5	1,9	2,3	2,9	3,1
hexaméthylbenzène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2

**Tableau I.3 : Comparaison des résultats de dismutation à l'équilibre (%mol.)
T = 700°K**

Constituants	Données Théoriques	données expérimentales	données selon [25]
benzène	4,7	4,9	6,0
toluène	32,4	33,5	24,1
xylène	25,8	27,3	41,3
triméthylbenzène	25,8	24,6	21,7
tetraméthylbenzène	9,3	8,5	6,6
pentaméthylbenzène	1,9	1,2	0,3
hexaméthylbenzène	0,1	0,0	0,0

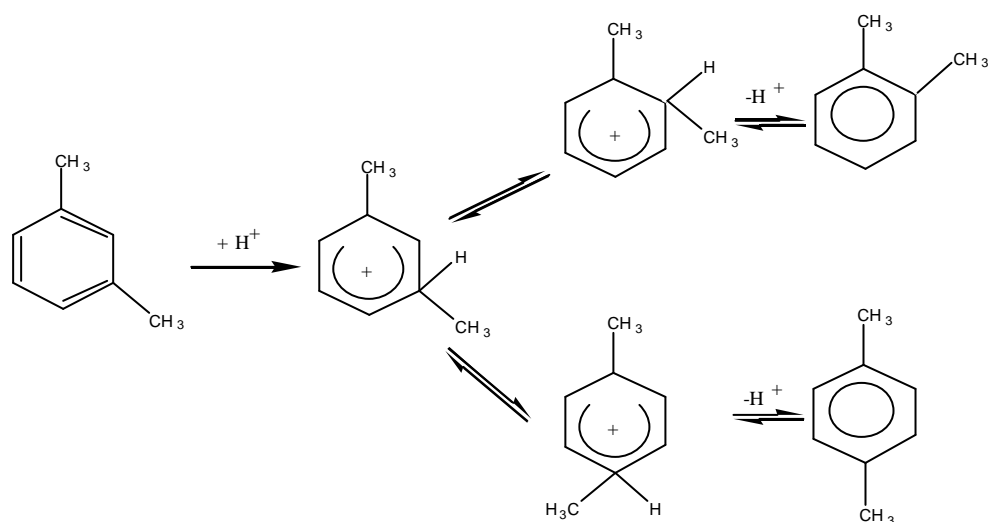
Les données du tableau I.3 montrent que les valeurs calculées thermodynamiques sont très proches des valeurs expérimentales.

I.4. Mécanismes de transformation du *m*-xylène

Sur catalyseurs acides, le *m*-xylène est transformé par isomérisation en para-xylène (p) et ortho-xylène (o) et par dismutation en toluène (T) et triméthylbenzènes (TMB). Plus généralement, l'isomérisation et la dismutation des hydrocarbures aromatiques se produisent sur les sites acides de types Lewis et Brönsted [26-28]

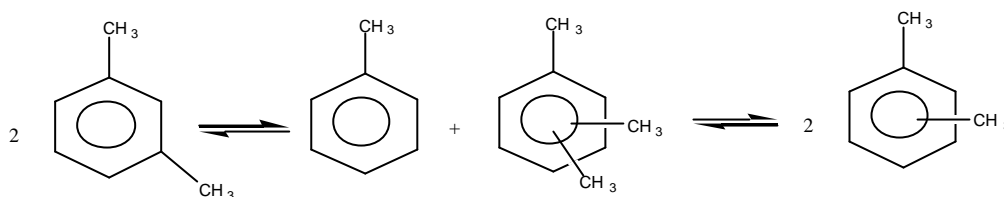
Il se dégage trois mécanismes, pour rendre compte de l'isomérisation des hydrocarbures aromatiques :

* **Le mécanisme intramoléculaire** (ou monomoléculaire) est le plus probable. Il se produit par saut 1, 2 de méthyle dans des ions benzenium :



Ce mécanisme dans lequel le saut de méthyle est l'étape cinétique limitante est souvent reporté sur zéolithes et silice-alumine [28, 29].

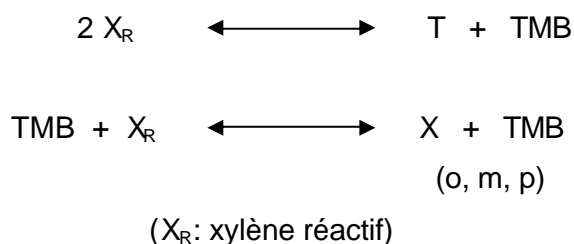
* **Le second mécanisme est intermoléculaire** (ou bimoléculaire), il s'effectuerait à travers les triméthylbenzènes produits par dismutation des xylènes. La formation des isomères para et ortho par la réaction inverse de celle de dismutation du *m*-xylène a tout d'abord été considérée :



Ce mécanisme a été proposé par Lanewala et Bolton [30] pour l'isomérisation du *m*-xylène en phase liquide à 170°C.

L'existence d'un mécanisme bimoléculaire d'isomérisation des xylènes a été récemment confirmée par Corma et Sastre à l'aide de molécules marquées [31].

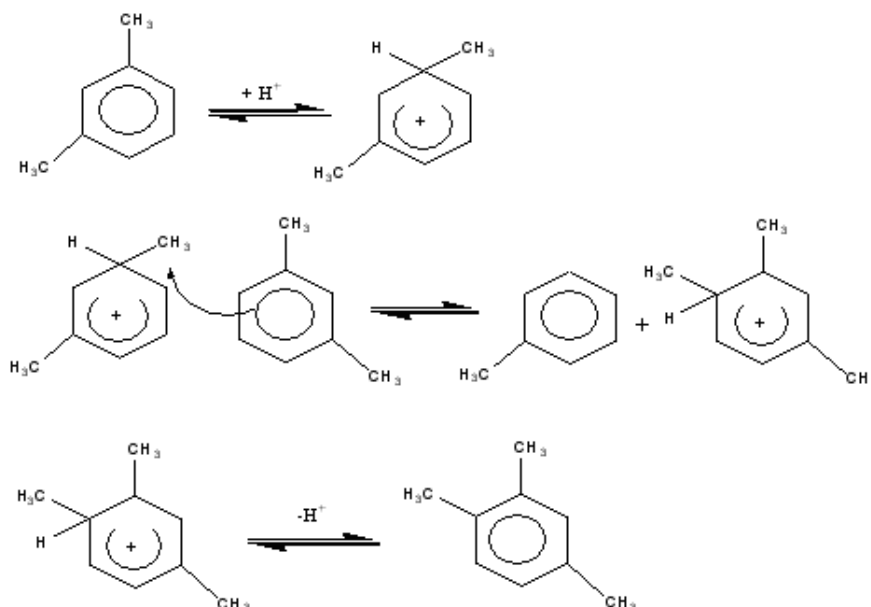
Un mécanisme faisant intervenir des réactions de transalkylation entre les triméthylbenzènes et le *m*-xylène a été proposé :



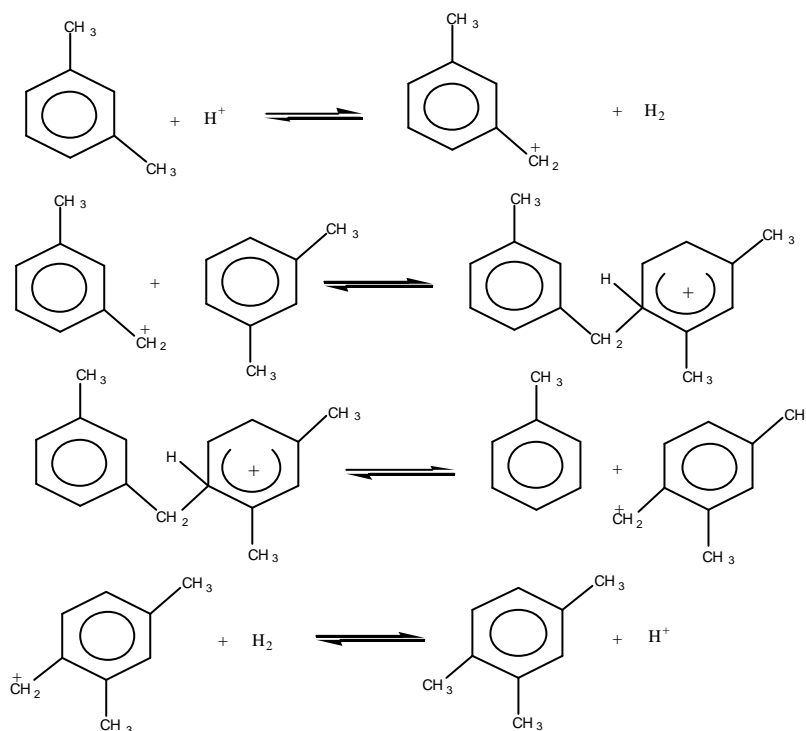
* **Le mécanisme par désalkylation –alkylation** : Ce mécanisme n'existe que lorsque les groupes alkyles sont tertiaires ou à la rigueur secondaire [32]. Il est donc difficilement envisageable dans le cas du *m*-xylène.

La dismutation du *m*-xylène sur les catalyseurs acides propose deux mécanismes :

* Le premier résulte d'une attaque nucléophile de l'ion benzénium par le *m*-xylène [33]



* Le deuxième fait intervenir des carbocations benzyliques et des intermédiaires triméthylidiphénylméthanés protonés ou non [34]



Cette réaction a certainement lieu entre un carbocation adsorbé et une autre molécule "stabilisée" par les champs électriques forts existants dans la structure du catalyseur [35].

Il semble en effet peu probable que des réactions puissent avoir lieu entre deux molécules cationiques, même si une délocalisation de la charge peut s'effectuer.

L'hydrogène sous pression inhibe la dismutation du toluène à 400 °C [26, 36]. Cette inhibition est expliquée par une diminution de la concentration de l'intermédiaire carbocation benzylique dans la réaction.



La contribution de Corma et coll. [31, 35] ainsi que les travaux de Morin et coll. [11-12, 37-38], ont permis à partir de l'analyse des produits d'isomérisation du *m*-xylène, de détecter le type d'isomérisation mais aussi de quantifier son importance. En effet, les mécanismes monomoléculaire et bimoléculaire d'isomérisation du *m*-xylène ont des rapports de sélectivités *p/o* très différentes.

La méthode développée par Morin et coll. [11] représentée dans le schéma I.1, a permis de calculer le rapport de sélectivité *p/o* de l'isomérisation bimoléculaire qui est de 0,275. Par isomérisation monomoléculaire, les mécanismes de formation de l'ortho et du para-xylène étant similaires, une valeur de *p/o* proche de l'équilibre est généralement observée ($1 < p/o < 1,4$) [9], avec la méthode précédente [11], le rapport de sélectivité *p/o* de l'isomérisation monomoléculaire est de 1,18.

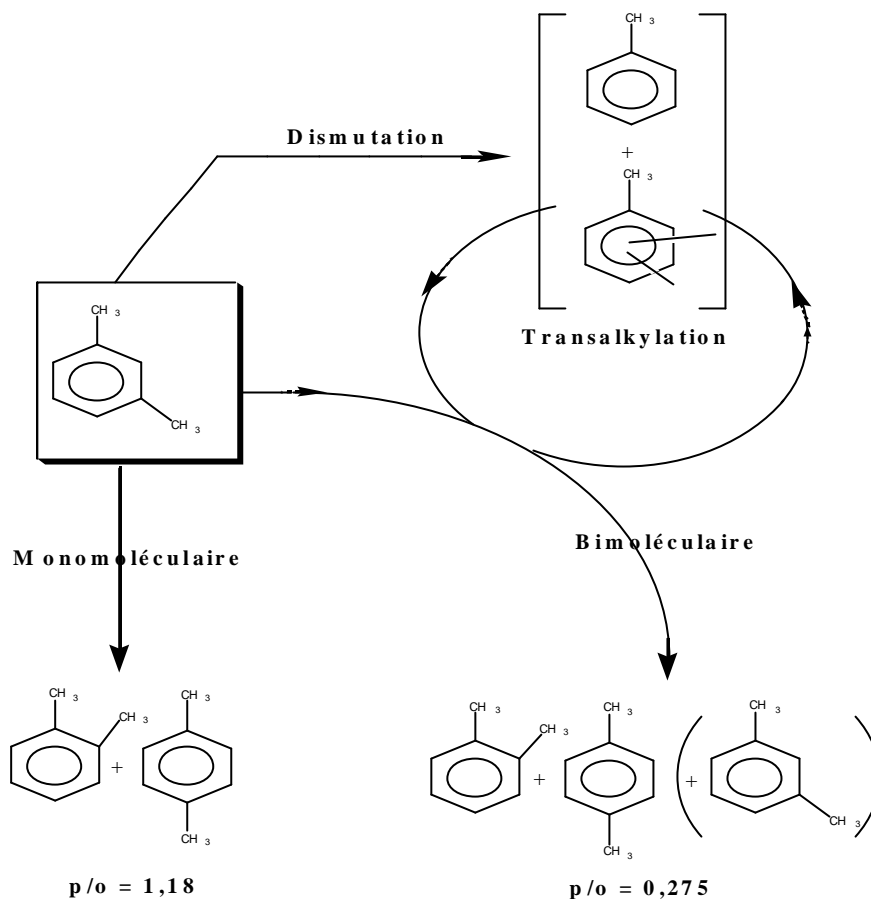


Schéma I. 1 : Détection et quantification de l'isomérisation monomoléculaire et bimoléculaire

Ce schéma réactionnel d'isomérisation [11] monomoléculaire et bimoléculaire du *m*-xylène a été confirmé par d'autres travaux plus récentes de Guisnet et coll. [39], Traa et coll. [40], Stöcker et coll. [19] et enfin Bauer et coll. [41]. Ce dernier a suivi l'isomérisation en introduisant le carbone 14 radioactif dans la réaction.

Plusieurs générations de catalyseurs d'isomérisation ont été étudiées et certaines ont été commercialisées. Nous citons les plus importants :

a)- Les catalyseurs de Friedls Crafts

Les premiers catalyseurs à avoir été utilisés dans les procédés industriels d'isomérisation du *m*-xylène sont les catalyseurs de Friedls-Crafts tels que (AlCl_3 et HF-BF_3) [27, 33, 42-47], introduit par le groupe Mitsubishi Gas Chemical du Japon [48]. Ces catalyseurs sont fortement acides et très actifs même à faibles températures [30-120°C].

En dépit de leurs bonnes activités, ces catalyseurs ont été abandonnés à cause de leurs sensibilités aux impuretés et leurs agressivités corrosives élevées vis-à-vis des installations [47].

b)- Les catalyseurs de silice alumine

Ces catalyseurs opèrent dans les conditions de craquage de 400-550°C, présentant une acidité de force moyenne [49-51]. Cette méthode d'isomérisation du *m*-xylène est exploitée par les procédés de Maruzen Oil (procédé XIS) et d'Atlantic Richfield [48]. Son avantage réside dans le coût peu élevé du catalyseur, mais elle comporte des inconvénients comme la désactivation du catalyseur par dépôt de coke, ainsi que la dismutation et la transalkylation.

c)- Les catalyseurs zéolithiques

C'est en cherchant à combiner les propriétés d'adsorption des zéolithes [52, 53] et leur aptitude à échanger leurs cations contre d'autres cations ou des protons [54, 55], que les chercheurs ont découvert le formidable intérêt des zéolithes comme catalyseurs. Les zéolithes acides se sont imposées, comme catalyseurs, dans de très nombreux procédés de raffinage du pétrole (craquage, hydrocraquage, isomérisation . . .), de la pétrochimie (isomérisation, dismutation et alkylation d'aromatiques . . .), et connaissent un intérêt croissant dans le domaine de la chimie fine [56, 57]. Dans ces différents domaines, les zéolithes ont l'avantage d'être à la fois moins corrosives, thermodynamiquement plus stables et mieux adaptées aux réactions effectuées en continu que les catalyseurs liquides [58].

Dans ce contexte, la transformation du *m*-xylène, utilisant différents types de zéolithes acides et opérant à des températures de 250-450°C, a été étudiée par de nombreuses équipes de recherches [12, 19, 36-41, 59-67].

L'activité, la stabilité et la sélectivité des catalyseurs zéolithiques [9-11] sont déterminées non seulement par leur acidité [68] mais aussi par leur porosité [69, 70]. Ces deux derniers, sont des paramètres déterminant le mode d'isomérisation des xylènes.

En effet, la présence d'isomérisation bimoléculaire en plus de l'isomérisation monomoléculaire ne peut concerner que les zéolithes dont la porosité (canaux, cages) est

suffisamment large pour permettre la formation des intermédiaires encombrés diphenylméthanes des réactions de dismutation et de transalkylation comme les zéolithes de type Y faujacite, Mordenite et Béta [71-73]. Ainsi, sur tous les catalyseurs de taille de pore intermédiaire de type MFI (ZSM-5, ZSM-23, ZSM-48 ...) pour lesquels de très faibles valeurs de rapport Dismutation/Isomérisation sont généralement observées [12, 39], l'isomérisation est certainement totalement monomoléculaire. Ce mécanisme fait en effet intervenir des intermédiaires ions benzénium dont le diamètre cinétique est voisin de celui des xylènes.

Les zéolithes à taille de pore intermédiaire ont les ouvertures des pores de diamètre de 5-7 Å et pour les zéolithes à larges pores ont les ouvertures des pores de diamètre de 7-10 Å. La taille des molécules ou des intermédiaires de réaction est très proche de celle des pores ou canaux des zéolithes. Donc, la taille et la géométrie de l'espace disponible au voisinage des centres actifs sont également des paramètres déterminants pour les sélectivités en transformation du *m*-xylène.

De plus, les sites acides les plus forts ne seraient donc pas actifs pour l'isomérisation bimoléculaire et donc très sélectifs pour l'isomérisation monomoléculaire. Alors que les sites de faible acidité, sont par contre très sélectifs vis-à-vis des réactions bimoléculaires (isomérisation bimoléculaire et dismutation) [74-76].

Par ailleurs, leurs sites acides forts et l'effet de confinement des molécules dans les cages ou les canaux les rendent beaucoup plus actives que la majorité des solides acides amorphes [74]. De plus, la possibilité de modifier la teneur et la nature des cations de compensation ainsi que le rapport Si/Al de la charpente etc, permet d'ajuster leurs propriétés et de les adapter aux réactions de catalyse acide [77].

Au total, l'efficacité des zéolithes comme catalyseurs, résulte de leur grande surface spécifique, de leurs nombreux sites actifs et de leur réseau tridimensionnel de canaux ou cages interconnectés.

La transformation du *m*-xylène avec le catalyseur zéolithique ZSM-5 est le procédé le plus utilisé cette dernière décennie [41], c'est le groupe Mobil Chemical Co. qui le commercialise, avec une production annuelle de centaines de milliers de tonnes [78-81].

Le tableau I.4 résume les différents travaux récentes de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène avec différentes conditions opératoires sur différentes zéolithes à large et moyens pores :

- Zéolithes à moyens pores : ZSM-5, NU-87, SSZ-33,
- Zéolithes à larges pores : HY (HFAU), MCM-22, MCM-41, Béta, Silice Alumine

En comparant l'isomérisation du *m*-xylène sur zéolithes à larges pores de type MCM-41, UFAU et Silice Alumine, Morin et coll. en 1997 [37] ont trouvé des rapports p/o et D/I comparables. Par contre le taux d'*o*-xylène par rapport au *p*-xylène est plus important dans la zéolithe MCM-41.

Par ailleurs, les travaux de Corma et coll. en 2000 [82] ont montré à travers les différents résultats d'isomérisation du *m*-xylène avec quatre zéolithes (ZSM-5, ITQ-2, Béta et MCM-22) le taux d'isomérisation le plus élevé est relevée au niveau de la ZSM-5 et que le rapport p/o est similaire pour les zéolithes à pores intermédiaires mais double pour la zéolithe à larges pores (MCM-22)

Mavradinova et coll. en 2001 [83] ont trouvé un taux d'isomérisation de 80% et un taux de conversion de 32% sur une zéolithe à larges pores Béta, résultat comparable avec Llopis et coll. [67].

Toutefois, Laforge et coll. en 2003 et 2004 [17, 66] concluent que le rapport p/o diminue lorsque la vitesse spatiale et la température augmentent.

Quant à Bauer et coll. en 2005 [41], ils ont montré par marquage au carbone 14 que l'isomérisation du *m*-xylène sur zéolithe H-ZSM-5 se produit par isomérisation monomoléculaire avec un taux de conversion de 15% et une sélectivité en *p*-xylène de 24%

De son côté, Ailiyas et coll. en 2005 [84] ont présenté que lorsque la température de la réaction augmente de 450°C-550°C le taux de conversion passe de 10 à 14% et le rapport D/I augmente de 0,8 à 1,3 mais le rapport p/o diminue de 1 à 0,93. Les mêmes observations sont faites par Haag et coll. en 2006.

Pour sa part, Llopis et coll. en 2006 [67] constatent que parmi les quatre zéolithes (NU-87, SSZ-6, ZSM-5 et Béta) utilisées dans l'isomérisation du *m*-xylène c'est la zéolithe Béta qui présente la plus grande conversion de 34,8% comparé à la ZSM-5 avec les mêmes conditions de travail par contre le rapport D/I avec la ZSM-5 est de 0,018, ce qui explique un taux d'isomérisation plus élevé.

Les résultats de Rachwilik et coll. en 2006 [85] confortent les résultats précédents avec une zéolithe de type Na-Ferrierite à pore intermédiaire avec un taux d'isomérisation élevé.

Les études récentes de Haag et coll. en 2006 [86] montrent bien que la zéolithe de type ZSM-5 poudre donne des taux de conversions plus importants que la zéolithe H-ZSM-5 membrane mais avec des sélectivités en para et ortho-xylène moins élevées.

Tableau I.4 : Analyse comparative des résultats de l'étude de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène de 1997 à 2006.

Zéolithes	Conditions opératoires	Xc (%)	Sp (%)	So (%)	I (%)	D (%)	P/O	D/I	Références
MCM-41	Réacteur à lit fixe VVH = 2 h-1 T = 350°C N2/mXyl = 15 P = 1 atm	-	-	-	-	-	0,4	0,5	Morin et coll. (1997)
UFAU	Réacteur à lit fixe VVH = 2 h-1 T = 350°C N2/mXyl = 16 P = 1 atm	20	-	-	-	-	1,5	0,8	Morin et coll. (1997)
Silice Alumine	Réacteur à lit fixe VVH = 2 h-1 T = 350°C N2/mXyl = 17 P = 1 atm	-	-	-	-	-	1,4	0,2	Morin et coll. (2000)
MCM-22	Réacteur à lit fixe $\tau = 0,91$ h T = 300°C N2/mXyl = 4,1 P = 1 atm	4,3	-	-	-	-	4,7	0,14	Corma et coll. (2000)
ITQ-2	Réacteur à lit fixe $\tau = 0,91$ h T = 300°C N2/mXyl = 4,1 P = 1 atm	5	-	-	-	-	2	0,2	Corma et coll. (2000)
ZSM-5	Réacteur à lit fixe $\tau = 0,91$ g.h.mol-1 T = 300°C N2/mXyl = 4,1 P = 1 atm	7	-	-	-	-	2,9	0,045	Corma et coll. (2000)
Beta	Réacteur à lit fixe $\tau = 0,91$ g.h.mol-1 T = 300°C N2/mXyl = 4,1 P = 1 atm	8,9	-	-	-	-	1,3	0,28	Corma et coll. (2000)
H-Beta	Réacteur à lit fixe T = 400°C N2/mXyl = 2,4 P = 1 atm VVH = 2 h-1 $m_{cat} = 0,4$ g	32	-	-	80	20	0,98	-	Mavrodinova et coll. (2001)
H-MCM-22	Réacteur à lit fixe $\tau = 0,0694$ h T = 300°C N2/mXyl = 4,1 P = 1 atm	20,79	62,5	23,85	-	-	2,63	-	Laforge et coll. (2003)
H-MCM-22	Réacteur à lit fixe $\tau = 0,0087$ h T = 300°C N2/mXyl = 13 P = 1 atm	13,3	71,42	18,72	-	-	3,8	-	Laforge et coll. (2003)

Tableau I.4 : (suite)

Zéolithes	Conditions opératoires	Xc (%)	Sp (%)	So (%)	I (%)	D (%)	P/O	D/I	Références
H-ZSM-5	Réacteur à lit fixe N ₂ /mXyl = 7 T = 400°C VVH = 2 h-1 P = 1 atm	15	24	21	-	-	1,14	-	Bauer et coll. (2005)
USY	Réacteur Riser 450°C	10	-	-	-	-	1	0,8	Ailiyas et coll. (2005)
	550°C	14	-	-	-	-	0,93	1,3	
ZSM-5	Réacteur à lit fixe T = 350°C N ₂ /mXyl = 4 P = 1 atm VVH = 3,6 min ⁻¹ m _{cat} = 0,095 g	21,1	-	-	-	-	2,4	0,018	Llopis et coll. (2006)
NU-87	Réacteur à lit fixe T = 350°C N ₂ /mXyl = 5 P = 1 atm VVH = 3,6 min ⁻¹ m _{cat} = 0,095 g	26,9	-	-	-	-	1,3	0,4	Llopis et coll. (2006)
SSZ-33	Réacteur à lit fixe T = 350°C N ₂ /mXyl = 6 P = 1 atm VVH = 3,6 min ⁻¹ m _{cat} = 0,095 g	25,2	-	-	-	-	1,2	0,77	Llopis et coll. (2006)
Béta	Réacteur à lit fixe T = 350°C N ₂ /mXyl = 7 P = 1 atm VVH = 3,6 min ⁻¹ m _{cat} = 0,095 g	34,8	-	-	-	-	1,1	0,34	Llopis et coll. (2006)
Na-ferrierite	Réacteur à lit fixe m _{cat} = 0,5 g T = 480°C VVH = 1,5 h-1 P = 1 atm	-	62	-	-	-	3	0,11	Rachwalik et coll. (2006)
H-ZSM-5 membrane	m _{cat} = 0,0248 g N ₂ /mXyl = 0,5 P = 1 atm 355°C	4,4	72,9	27,3	-	-	2,66	-	Haag et coll. (2006)
	400°C	9,9	64,6	35,4	-	-	1,8	-	
	450°C	10,5	61	39	-	-	1,5	-	
H-ZSM-5 poudre	m _{cat} = 0,5 g N ₂ /mXyl = 0,5 P = 1 atm 355°C	30	62	38	-	-	1,6	-	Haag et coll. (2006)
	400°C	35,5	60,2	39,8	-	-	1,5	-	

Chapitre II

Les catalyseurs à base d'argiles pontées

II.1. Introduction

Les recherches dans la chimie du solide ne cessent de progresser ces dernières années, afin de développer de nouveaux matériaux catalytiques actifs, sélectifs et stables d'une part, économiques et écologiques, d'autre part.

C'est vrai que les propriétés acides remarquables des zéolithes et la sélectivité que leur confère leur structure poreuse sont en fait les catalyseurs les plus étudiés et utilisés pour la transformation des hydrocarbures. En conséquence, un grand nombre de type de zéolithes de différentes porosités et subissant des traitements hydrothermique et acide ainsi que des échanges d'ions ont fait l'objet de recherches par plusieurs équipes tels que Gnep et coll. [10, 26] Morin et coll. [11, 12, 37-38], Guisnet et coll. [36, 39] et Corma et coll. [31, 35, 74, 82] pour la réaction d'isomérisation des xylènes.

Mais, actuellement, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée, semblable aux zéolithes dites "Argiles à piliers" est largement développée et étudiée. La synthèse d'argiles intercalées ou réticulées a été rapportée la première fois, Il y a environ 30 ans. L'augmentation des prix du pétrole en 1973 a stimulé la recherche de nouveaux catalyseurs capables d'augmenter le rendement des fractions plus légères du pétrole brut.

Le succès dans la préparation de ces solides peut être considéré comme conséquence logique de deux faits. D'abord, les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus bien avant, au début des années 1960 par Fripiat et coll. (1962) [87] et Brindley et Ray (1964) [88], et la chimie d'intercalation des argiles avait été largement étudiée [89]. En second lieu, l'aluminium a été de loin le cation le plus utilisé : Une des raisons est sans aucun doute liée à une meilleure connaissance fondamentale du comportement des solutions d'hydroxyde d'aluminium déjà élucidée 20 ans auparavant [90].

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Elles se trouvent dans l'Oranie (Ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Roussel (Maghnia), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de M'zila (Mostaganem) avec des réserves de deux millions de tonnes [91]. Cependant, on est appelé à revaloriser au mieux cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation notamment celle de la catalyse.

De ce fait, l'idée de faire appel aux solides naturels a été envisagée afin de synthétiser des catalyseurs à base d'argiles pour les tester sur une réaction aussi importante que la réaction d'isomérisation des xylènes.

II.2. Généralités sur les argiles pontées

Avant de développer le concept d'argiles à piliers, il s'avère nécessaire de présenter quelques notions de base sur la structure des minéraux argileux.

C'est la transformation naturelle hydrothermale des cendres volcaniques riches en verres qui entraîne la formation des minéraux argileux. Ces roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elles contiennent plus de 85% de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grise ou légèrement bleue. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques [92].

La capacité d'échange cationique (C.E.C) est une propriété importante des argiles. La littérature [92, 93] rapporte que la montmorillonite présente une C.E.C comprise entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. Les cations échangeables les plus rencontrés sont Na^+ , Ca^{2+} , et à un degré moindre le Mg^{2+} [93].

Elle a de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes....). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [94].

La bentonite fait partie principalement du groupe des smectites [95], ce sont des aluminosilicates phylliteux plus ou moins hydratés. Ils sont constitués d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure du type "jeu de cartes" comme le montre la figure II.1

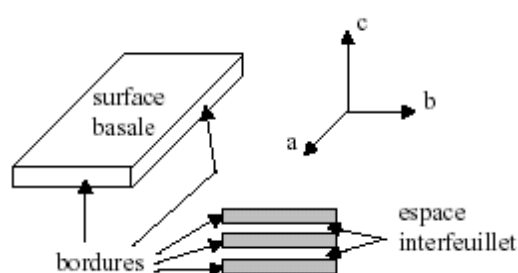


Figure II.1. Illustration de l'empilement des feuillets d'argile

Les feuillets des smectites ou de montmorillonites sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite T.O.T. ou 2:1). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å. La figure II.2 montre la structure de la montmorillonite [95].

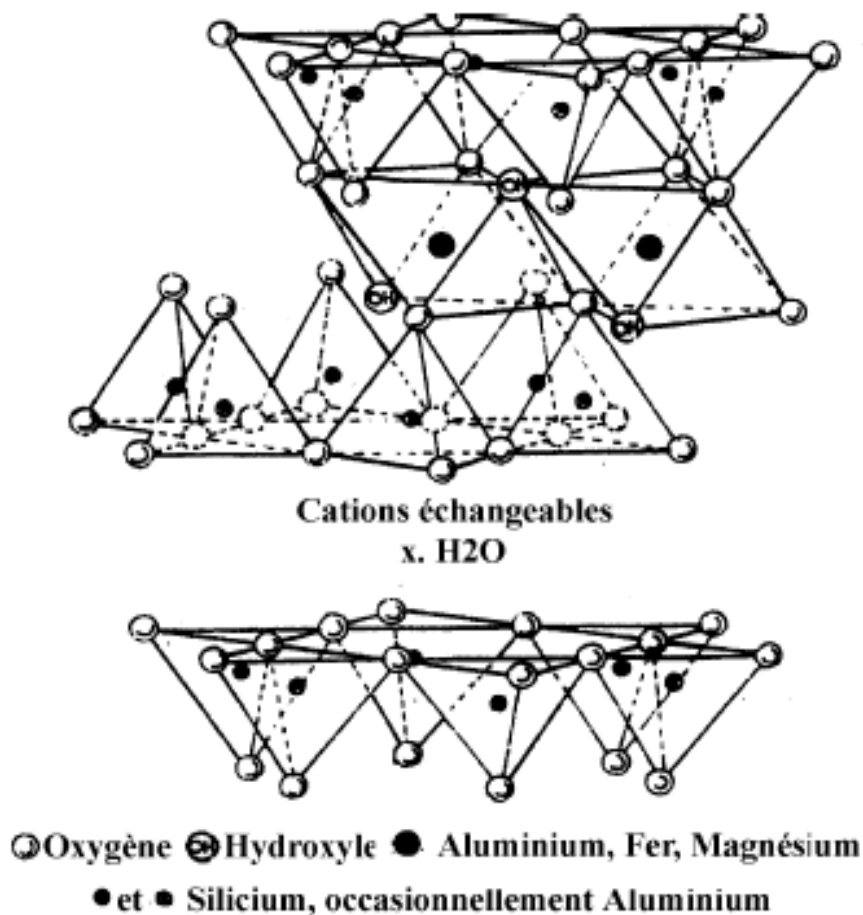
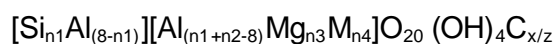


Figure II.2 : Structure de la montmorillonite

Formule des smectites :

La formule chimique générale correspondant à une maille cristalline de smectite [96] est :



où :

- les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique,
- les parenthèses désignent des éléments métalliques en coordination octaédrique,
- M symbolise un métal autre que Al, Fe, Mg,
- x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charge z, x étant compris entre 0,5 et 1,4.

Dans la montmorillonite, la charge de la couche provient de la substitution de Al^{3+} octaédral par Mg^{2+} . Le déficit de charge est compensé par échange cationique des ions K^+ et Na^+ qui sont distribués dans l'espace interfoliaire et la surface externe. Les couches sont retenues ensembles par les forces dipolaires et de Van der Waals relativement faibles, et la distance interlamellaire dépend du nombre de cations intercalés et des molécules d'eau. Pour la montmorillonite échangée au sodium, la distance basale est environ 12 Å qui se contracte à 9 Å par calcination à 500°C [97].

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions du pontage.

Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [98-107]. Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse [108]. Après calcination, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [109]. Ce solide ressemble à une zéolithe car il possède une porosité bien définie qui peut engendrer une sélectivité de forme, mais toutefois d'après certains travaux [99, 100, 104], la taille des pores pour ces argiles intercalés est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles. Le protocole général de pontage est décrit dans la figure II.3.

Cependant, les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques de structure $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ noté Al_{13} (figure II.4) qui a été établie par Johanson [110] et repris et appuyé par Aveston [111]. Pour sa part Hsu [112], en se basant sur le traitement d'une argile par plusieurs solutions d'hydroxyde d'aluminium de différentes acidités, conclut que les espèces polynucléaires

d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral utilisé. Les années 1970 ont été marquées par un regain d'intérêt pour la modification des argiles par pontage, ce qui a conduit à la spécialisation de certains laboratoires dans l'étude des argiles intercalées. C'est ainsi que Brown et Newman [113] ont examiné la capacité d'échange cationique (C.E.C) de ces solides microporeux après pontage, et ont confirmé par la suite l'irréversibilité de l'échange cationique surtout pour des rapports OH/Al élevés.

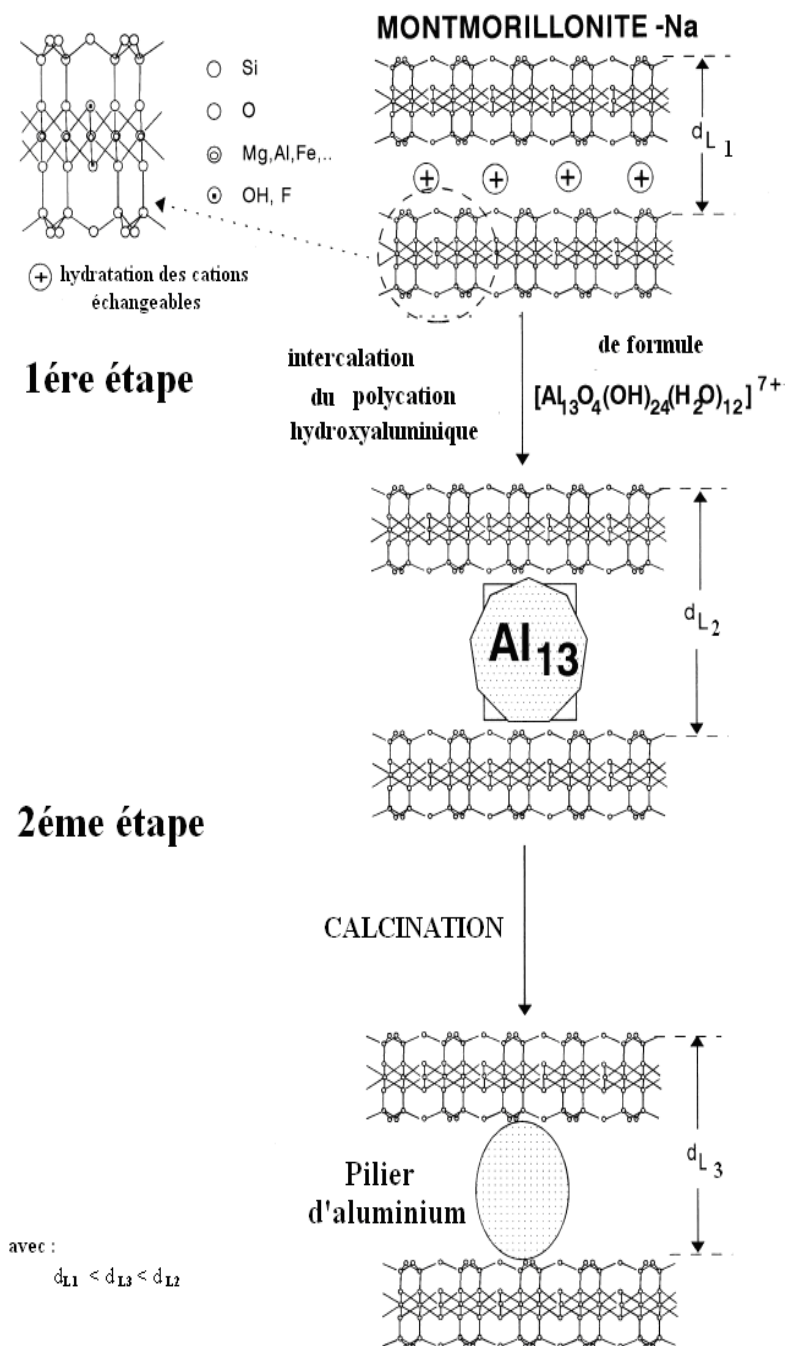


Figure II.3 : Protocole générale de pontage

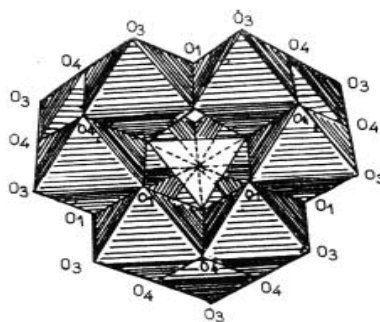


Figure II.4 : Structure du polycation $[(\text{AlO}_4)\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [114]

Brindley (l'un des pionniers dans ce domaine) et coll. [115], qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation des smectites par des complexes respectivement d'aluminium et de chrome. Les résultats diffractométriques montraient des espacements de 14,8 Å (à 100 °C) et qui augmentaient jusqu'à 17 Å après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 500 °C. De nombreux auteurs [99a, 114, 116-118] se sont intéressés au pontage avec l'hydroxyde d'aluminium Al(III), avec différents rapports molaires OH/Al en variant les conditions de préparation ainsi que le temps de vieillissement du polymère. Schoonheydt et coll. [119, 120] ont essayé de réduire le temps nécessaire pour préparer les solutions de pontage et ils ont employé un rapport molaire d'OH/Al de 2 et des concentrations en suspension d'environ 6,5 % en poids. Ils ont trouvé des espacements basiques de 13,4 –17,5 Å et des superficies spécifiques de 133 –264 m²/g après la calcination à 550°C. Auer et coll. [121] ont signalé que la concentration de l'ion métallique dans la dispersion de l'argile influence l'acidité de l'argile intercalée. Les résultats du spectre IR d'adsorption de la pyridine des catalyseurs montre que l'augmentation de la concentration de l'ion métallique fait augmenter le pic de Lewis donc le nombre de sites de Lewis qui sont sur le pilier augmente. D'autre part, le nombre de sites de acides Brønsted reste constant parce que ces sites acides (groupe hydroxyl) appartiennent principalement aux feuillets de l'argile. Bouras et coll. [122] ont trouvé que lorsque le rapport de concentration d'aluminium dans la suspension argileuse est faible, les espacements basaux le sont aussi. Il a expliqué ceci par le fait qu'en traitant la suspension de montmorillonite sodique par la solution pontante en excès, tous les ions Na⁺ facilement échangeables sont remplacés complètement par des polycations. Par contre, lorsque la même quantité de la suspension est traitée par une solution pontante de concentration plus faible, les sites d'échange ne sont que partiellement occupés par les polycations et l'espace interfoliaire est donc hétérogène. Dans ce cas où la quantité des polycations est insuffisante, la montmorillonite sodique n'adsorbe que ce qui lui est offert comme polycations métalliques. Le reste des sites interlamellaires demeure occupé par les ions Na⁺.

Dès lors, plusieurs autres cations ont été utilisés pour ponter des argiles comme par exemple le Zr^{4+} [123, 124], Ti^{4+} [122, 125], Cr^{3+} [121, 125], Fe^{3+} [126] ou du Ga^{3+} [127]. Par la suite, le progrès des connaissances sur les méthodes de préparation des argiles réticulées a permis d'obtenir des résultats intéressants pour l'adsorption et la catalyse avec le pontage mixte des cations Cu - Al [128] Fe - Al [129] et Zr - Al [130].

De son côté De Andrés [131] a rapporté la synthèse d'argile pontée avec l'aluminium par micro-ondes. L'irradiation avec des micro-ondes à une puissance totale de 300 W pendant 1–20 minutes a remplacé la calcination conventionnelle des précurseurs. La caractérisation des solides traités par micro-onde a montré qu'il existe des propriétés intermédiaires entre les précurseurs intercalés et les argiles pontées calcinées conventionnellement. Ainsi, les échantillons traités par micro-ondes contiennent un groupement hydroxyl de polycations d'Al, qui suggère qu'une plus grande disponibilité des protons comparée aux argiles pontées calcinées conventionnellement.

Quant à Katdare et coll. [132], ils ont rapporté la synthèse de la montmorillonite intercalée par l'aluminium en utilisant les ultrasons. Le mélange d'une suspension d'argile (5 g) et polycations d' Al_{13} ont été soumis aux ultrasons (50 kHz) pendant 20 minutes à la température ambiante. Ainsi, les ultrasons ont réduit de manière significative la période du contact entre l'argile et les polycations. Puis, le solide a été filtré et lavé avec les procédures habituelles. Les argiles pontées ont montré des distances basiques de 17–19,3 Å et des surfaces spécifiques jusqu'à 281 m²/g.

Les argiles intercalées n'ont pas été appliquées en tant que catalyseurs industriels jusqu'à aujourd'hui, malgré les grands efforts de recherches entreprises dans le domaine de l'intercalation pendant ces vingt dernières années [98, 100, 103, 105]. La principale raison est que la préparation des argiles à piliers n'est pas encore reproductible lorsqu'ils sont préparés en grandes quantités.

A l'état brut, les sites acides de la bentonite qui sont considérés comme faibles se résument aux groupements hydroxyles structuraux. Ces groupements sont des acides faibles de Brönsted. Les groupements Al-OH et Mg-OH peuvent aussi être formés aux bords des couches et se comportent comme centres acides de Lewis.

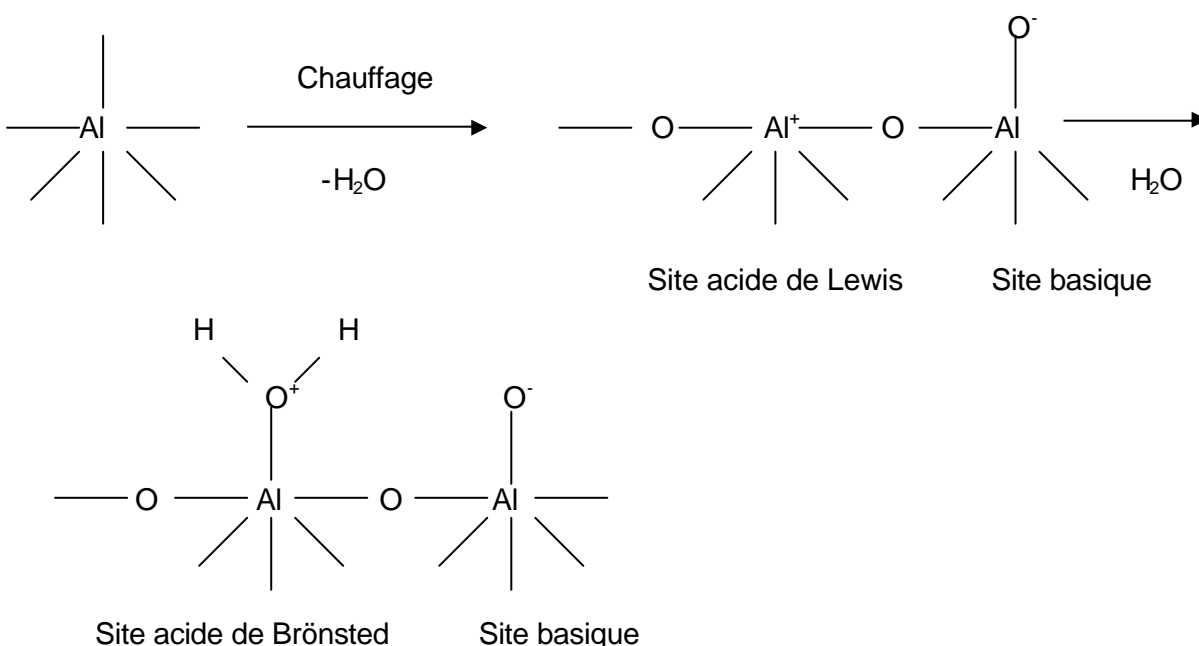
Pour les argiles pontées à l' Al_{13} , l'acidité est principalement liée aux piliers et non pas à la nature de l'argile. L'acidité de Lewis et l'acidité de Brönsted ont été mises en évidence par les méthodes classiques, telle que la thermodésorption de la pyridine observée par

spectroscopie IR [100, 133, 134]. Cette technique permet l'étude de l'acidité d'une surface car elle permet de distinguer les sites acides de Lewis de ceux de Brönsted

La pyridine adsorbée sur des sites acides de Lewis présente des bandes d'absorption à 1450, 1490, 1578 et 1620 cm^{-1} . Sur les sites de Brönsted les bandes d'adsorption sont 1490, 1545, 1620 et 1638 cm^{-1} [133, 134].

La source principale de l'acidité de Lewis est trouvée dans les piliers, elle dépend du type et de la quantité d'espèces pontantes. Elle provient de la création par activation thermique de lacunes de coordinence de l'aluminium. Ce type d'acidité de la montmorillonite pontée à l' Al_{13} augmente proportionnellement avec l'augmentation de la densité des piliers [97c, 135]. Par contre, certains auteurs signalent que l'augmentation des nombres de piliers entraîne une baisse de la surface spécifique et de la porosité.

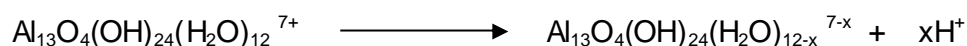
L'origine de l'acidité de Brönsted dans les argiles pontées à l' Al_{13} commence à être bien assimilée, il existe une contribution des groupements OH des piliers, mais d'autres espèces acides peuvent également être formées dans les couches argileuses, bien que leur accessibilité augmente avec le pontage.



Dans ce cas, le site acide de Lewis est un atome d'aluminium incomplètement coordonné, formé par déshydratation, et le site de Brönsted a adsorbé de l'humidité [134, 135]. C'est pour cette raison que la force d'acidité (Lewis et Brönsted) sur les argiles à piliers est influencée par la quantité de l'eau entre les couches de l'argile échangée : En effet, après calcination à 500°C de ces argiles pontées à l' Al_{13} , on constate une augmentation de

l'acidité de Lewis d'une manière considérable et une diminution de celle de Brønsted selon certaines études [136-140].

Un autre point important est que le rapport Bronsted/Lewis qui est totalement inversé par traitement à la vapeur d'eau autour de 600°C [133, 141]. Cette opération conduit à l'hydrolyse des liaisons entre le feuillet et le pilier, vraisemblablement à l'hydrolyse des piliers par des réactions qui peuvent rendre compte de l'accroissement du nombre et de la force des protons.



C'est pour toutes ces raisons que les argiles pontées à l'aluminium ont été utilisées comme catalyseurs acides, les propriétés de ces derniers peuvent être comparables aux zéolithes acides [142-144].

II.3. Propriétés catalytiques des argiles pontées

Vu l'abondance de cette matière première (l'argile) et la procédure simple de synthèse des argiles pontées dans des conditions modérées comparée à la synthèse des zéolithes [145,146] d'une part, et l'ouverture des pores des argiles pontées d'environ 1 nm ou même plus [145] alors que la largeur des pores des zéolithes est comprise entre (0,3-0,7 nm) [146] d'autre part, ces nouveaux matériaux offrent des possibilités intéressantes pour servir comme tamis moléculaires ainsi que des catalyseurs sélectifs pour une large gamme de réactions. Les propriétés catalytiques des argiles dépendent de la nature des piliers d'oxyde de métal simples ou mixtes [147-149] ainsi que de la nature de l'argile de départ et des cations dans l'espace interfoliaire qui contribuent d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile.

Nous présentons un bref aperçu des réactions qui peuvent être catalysées par les argiles pontées à l'aluminium.

Les premières études pour déterminer les performances catalytiques des argiles pontées à l'aluminium ont été réalisées sur le craquage catalytique d'une fraction de gas oil [150, 151]. Plusieurs auteurs [152, 153] ont alors comparé l'activité de craquage des argiles pontées à l'aluminium (particulièrement la montmorillonite) avec celle des zéolithes HY. Ils montrent en particulier que ces deux catalyseurs présentent les mêmes performances catalytiques mais que l'argile pontée est capable de craquer des fractions plus lourdes que la zéolithe HY avec l'inconvénient d'une rapide désactivation due au dépôt de coke.

Mokaya et Jones [154] ont montré qu'un traitement acide préliminaire des montmorillonites avant l'étape de pontage conduit à un catalyseur avec une acidité de Brønsted plus élevée et une activité en craquage plus importante.

L'hydrocraquage et l'hydroisomérisation des alcanes saturés englobent la déshydrogénation de l'alcane sur métal, l'étape de craquage-isomérisation des alcènes résultant sur les sites acides et enfin l'étape d'hydrogénation sur le site métallique. De ce fait, il est intéressant de synthétiser des catalyseurs dans lesquels les centres métalliques et acides seront incorporés dans la même structure afin d'obtenir un catalyseur bifonctionnel [133]. Schutz et coll. [155] font une observation similaire en comparant des catalyseurs au platine supporté respectivement sur Al-Montmorillonite, Al-Beidellite, zéolithes USY et H-ZSM5 dans l'hydrotraitement du n-décane. Ils observent la séquence suivante quant à l'augmentation des produits dibranchés H-ZSM5 < Al-Mont. < USY < Al-Beidellite. L'effet combiné entre la porosité et l'acidité a été suggéré pour expliquer cette tendance. Notons également que des argiles traitées à l'acide avant pontage par l'aluminium présente une acidité de Brønsted, une distance basale et une porosité plus importante. De plus, l'activité catalytique dans l'hydrocraquage du cumène est plus grande dans le domaine de température compris entre 250° et 400°C [154].

L'alkylation du benzène et du toluène avec le méthanol [156] ou encore la déalkylation du cumène [157] sur des argiles pontées à l'aluminium a été toujours une réaction modèle pour avoir des informations sur la stabilité et la localisation des sites acides de Brønsted sachant que la conversion dépend directement de la concentration de ses sites et donc de la température de calcination du catalyseur.

La disproportion du 1, 2, 3 triméthylbenzène sur une argile pontée à l'aluminium a été étudiée par Kikuchi et coll. [158]. Ils montrent que le nombre de piliers diminue l'activité mais favorise la sélectivité en 1,2,4,5 tétraméthylbenzène dont les applications industrielles après oxydation sont très nombreuses. La transalkylation du diisopropylbenzène en isopropylbenzène avec excès de benzène a été étudiée sur montmorillonite pontée à l'aluminium et imprégné de cuivre [159]. Elle conduit à des grandes conversions et une sélectivité accrue.

Les argiles pontées à l'aluminium ont également montré une grande sélectivité dans la déshydratation des alcools en oléfines correspondantes. On citera en particulier, la déshydratation du 2-propanol [160], du 1-butanol [161] et du 1-pentanol [162] ainsi que la formation d'éthers [116].

Chapitre III

Le chauffage par micro-ondes et sa place dans les procédés de synthèse

III.1. Présentation générale du chauffage micro-ondes

III.1.1. Les ondes électromagnétiques - définitions

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF et millimétriques EHF. Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande en fréquence de 300 GHz à 300 MHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz qui correspond à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours micro-ondes de cuisine ayant une puissance de 600 à 1000 Watts et une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm.

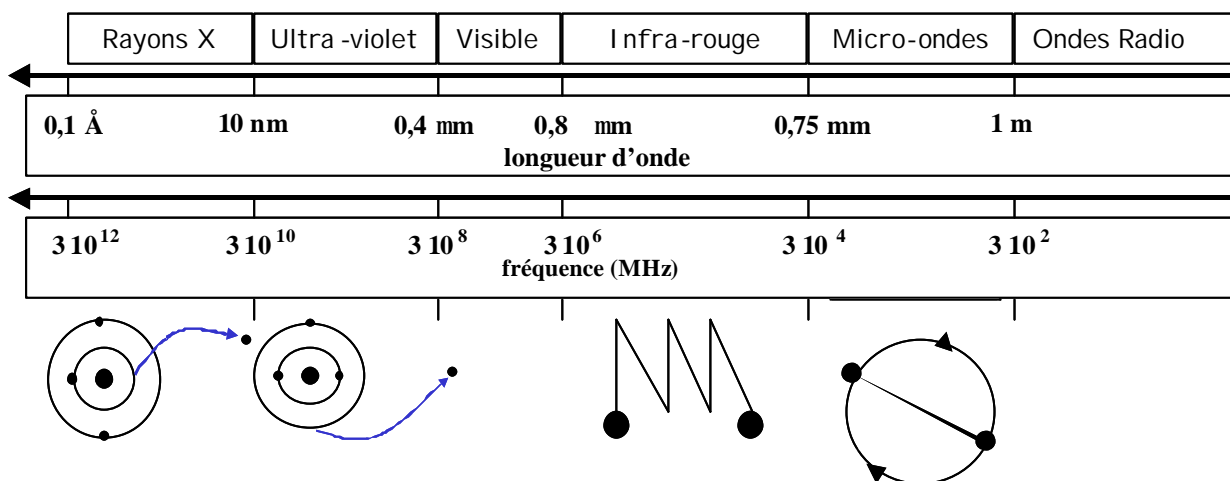


Figure III.1 : Le spectre électromagnétique

L'onde électromagnétique résulte d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B se propageant dans l'espace et variant dans le temps. La propagation de cette onde obéit, quelle que soit la nature du milieu, aux équations de Maxwell. Les applications de ces ondes sont nombreuses et très diverses. Les applications de mesures sont illustrées dans la détection électromagnétique ou radar, la poursuite des satellites, la mesure des dimensions d'un objet en cavité résonnante, l'évaluation de la température par radiométrie et la mesure de l'humidité d'un matériau par le biais de ses caractéristiques. Dans le cas des applications de télécommunications, l'onde hyperfréquence sert à transporter l'information d'un point à un autre. Le signal à transmettre, digital ou analogique, module des caractéristiques de la porteuse hyperfréquence (amplitude, fréquence, phase), comme c'est le cas pour la télévision et les télécommunications par liaisons hertziennes et spatiales. Les applications

énergétiques reposent sur le fait que l'onde est utilisée comme vecteur de puissance électromagnétique. Cette dernière catégorie est rencontrée aussi bien dans les foyers domestiques (chauffage, cuisson, décongélation) que dans l'industrie (séchage, réticulations, extraction).

III.1.2. Description et fonctionnement du four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est constitué de trois éléments principaux : le générateur micro-ondes, le guide d'onde et la cavité micro-ondes (figure III.2). Les micro-ondes de forte puissance sont produites par des tubes à vide. Le plus habituel est le magnétron : c'est une diode thermoïonique composé d'une cathode chauffée qui émet des électrons et d'une anode polarisée positivement par rapport à la cathode pour attirer les électrons par le champ électrique continu E_0 . Ce champ à haute tension est produit par une alimentation électrique à 50 Hz à partir du secteur redressé.

Le guide d'onde permet de convoier et de guider les ondes émises par le magnétron. C'est un tube métallique ou conducteur cylindrique dont la section droite est limitée par un contour fermé pouvant contenir d'autres contours. Sa génératrice sera choisie comme axe de propagation. Deux modes de propagation peuvent exister : le mode TM (transverse magnétique), ou bien, le mode TE (transverse électrique).

L'applicateur est une cavité fermée qui doit assurer le transfert au matériau à traiter de l'énergie électromagnétique provenant du magnétron. Deux grandes catégories d'applicateurs existent : monomode et multimode. Un applicateur est dit monomode lorsque ses dimensions géométriques sont choisies de telle sorte qu'à la fréquence de travail, il n'existe qu'une configuration de champ. L'énergie électromagnétique emprisonnée se réfléchit sur les parois et donne lieu à des ondes stationnaires. L'applicateur monomode permet le contrôle précis du champ électrique mais est réservé aux matériaux de petit volume. L'applicateur multimode est une cavité suffisamment grande pour qu'il existe plusieurs types de configurations de champ. Le champ électrique n'est pas stable comme dans une cavité monomode et sa distribution varie. Ce type d'applicateur permet de traiter dans des volumes importants, des matériaux dont les paramètres électriques et magnétiques varient peu.

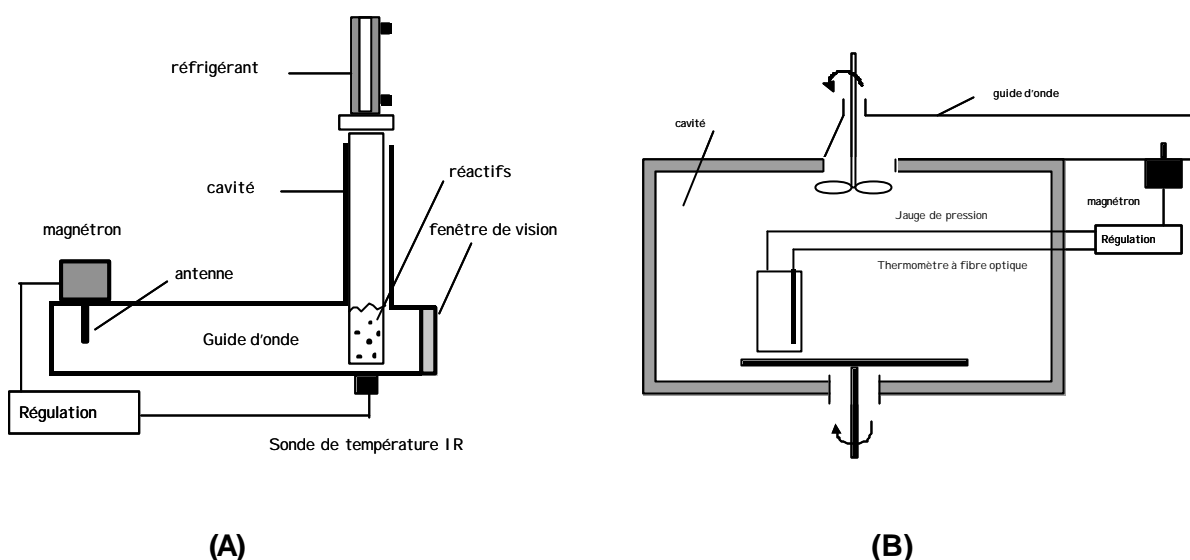


Figure III.2 : Schéma d'un four micro-ondes monomode (A) et multimode (B)

III.1.3. Principe et mécanisme du chauffage par micro-ondes

III.1.3.1. Interaction onde - matière

Les micro-ondes possèdent des longueurs d'onde du même ordre de grandeur que les dimensions des produits à traiter; cela signifie que la pénétration de l'onde peut atteindre le "cœur" du produit. La capacité de la composante électrique de l'onde à exercer une force sur les particules chargées est à l'origine de l'élévation de la température. Suivant que les charges sont localisées dans la matière ou libres. Le champ électrique induira un phénomène de polarisation diélectrique ou des phénomènes de conduction et relaxation ionique.

La polarisation diélectrique est l'effet observé dans un matériau diélectrique soumis à un champ électrique statique ou alternatif. Suivant sa fréquence, ce dernier peut induire un déplacement des électrons par rapport aux noyaux (polarisation électronique), un déplacement relatif d'un noyau par rapport à un autre atome auquel il est lié par liaison covalente (polarisation atomique), un alignement des dipôles permanents sous l'influence d'un champ électrique (polarisation dipolaire) ou bien une accumulation de charges aux interfaces (polarisation interfaciale).

La fréquence du champ électrique alternatif dans le cas des micro-ondes est telle que les polarisations électronique et atomique sont toujours en phase avec le champ : les phénomènes de polarisation et de dépolarisation sont plus rapides que le changement d'alternance du champ électrique. Ces polarisations induites ne contribuent pas au dégagement de chaleur. En outre, la polarisation dipolaire est à la base du dégagement de chaleur : les temps de réponse et les vitesses de relaxations des dipôles sont du même ordre que la fréquence d'alternance du champ. Un produit, dépourvu de moment dipolaire permanent, ne peut donc pas s'échauffer directement sous champ micro-ondes. La polarisation interfaciale responsable de l'accumulation des charges à l'interface est similaire à la fréquence de changement d'orientation du champ. La présence d'un sel métallique ou minéral accroîtra l'effet du chauffage micro-ondes sur les solutions traitées.

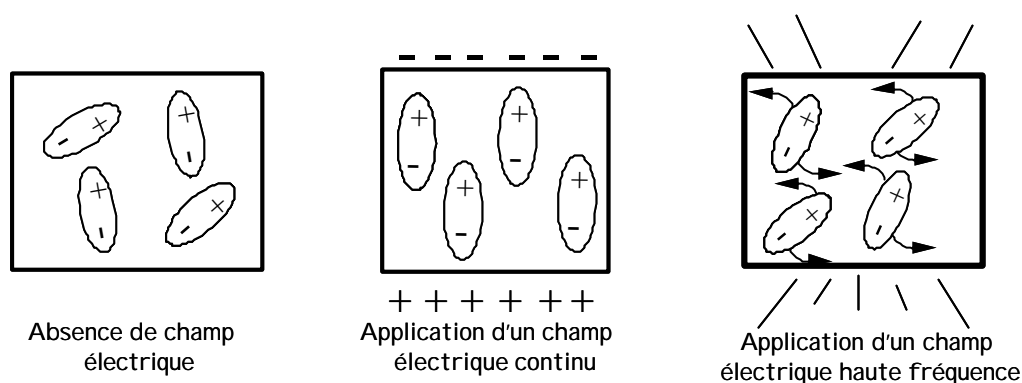


Figure III.3 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes

Le mécanisme du chauffage diélectrique repose sur le fait que les molécules polaires, telles que l'eau, ont des extrémités négatives et positives; ce sont des dipôles. En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. Sous l'effet d'un champ électrique continu, les molécules tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique. Plus le champ électrique est intense, moins l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement a d'importance. Lorsque toutes les molécules sont orientées, il apparaît un moment dipolaire global induit. Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de fréquence f , les dipôles s'orientent dans la direction du champ sur une demi alternance, se désorientent lorsque le champ s'annule et se réorientent dans l'autre sens pendant la seconde demi alternance : c'est la rotation dipolaire.

L'énergie électrique est convertie en énergie cinétique par la rotation des dipôles. L'énergie cinétique est transformée partiellement en chaleur : l'alignement des dipôles par rapport au champ électrique est contrarié par les forces d'interaction entre molécules (les forces de liaisons par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van der Waals). Ces forces peuvent être assimilées à des forces de frottement internes qui existent dans les contacts solide-solide. Elles s'opposent ainsi à la libre rotation des molécules. De la friction produite, naît le dégagement de chaleur. La dissipation d'énergie par le produit peut être maximale si la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence de relaxation. Le phénomène de relaxation correspond à l'apparition d'un déphasage entre l'oscillation du champ électrique et celui des dipôles. Les fréquences micro-ondes étant imposées, l'échauffement d'un produit avec une efficacité maximale est exceptionnelle. Dans ce cas, une grande partie des molécules soumises à l'action du champ micro-onde ne tournent pas avec le changement alternatif du champ mais frissonnent comme le montre la figure III.3.

III.1.3.2. Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes est complètement inversé par rapport au chauffage conventionnel. Le transfert de chaleur classique se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient. Sous chauffage micro-onde, le volume traité devient lui même source de chaleur. On parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient. La paroi externe du réacteur est plus froide que le milieu du réacteur dans le cas du chauffage micro-onde, et inversement pour le cas du chauffage conventionnel par double enveloppe, plaque chauffante et flamme. C'est un mode de chauffage instantané en volume et non en surface. Les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Des surchauffes locales peuvent également se produire. La figure III.4 illustre les deux modes de chauffage [164].

Le dégagement de chaleur n'est donc observé que si le composé soumis à l'irradiation présente des pertes diélectriques et conductrices le cas échéant. L'énergie absorbée dépend du facteur de dissipation δ défini par $\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$ avec ε' et ε'' , les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique ($\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon''$). La constante diélectrique ε' traduit la capacité d'une molécule à être polarisée par un champ électrique. Le facteur de pertes diélectriques ε'' traduit l'efficacité de la transformation de l'énergie électromagnétique en chaleur.

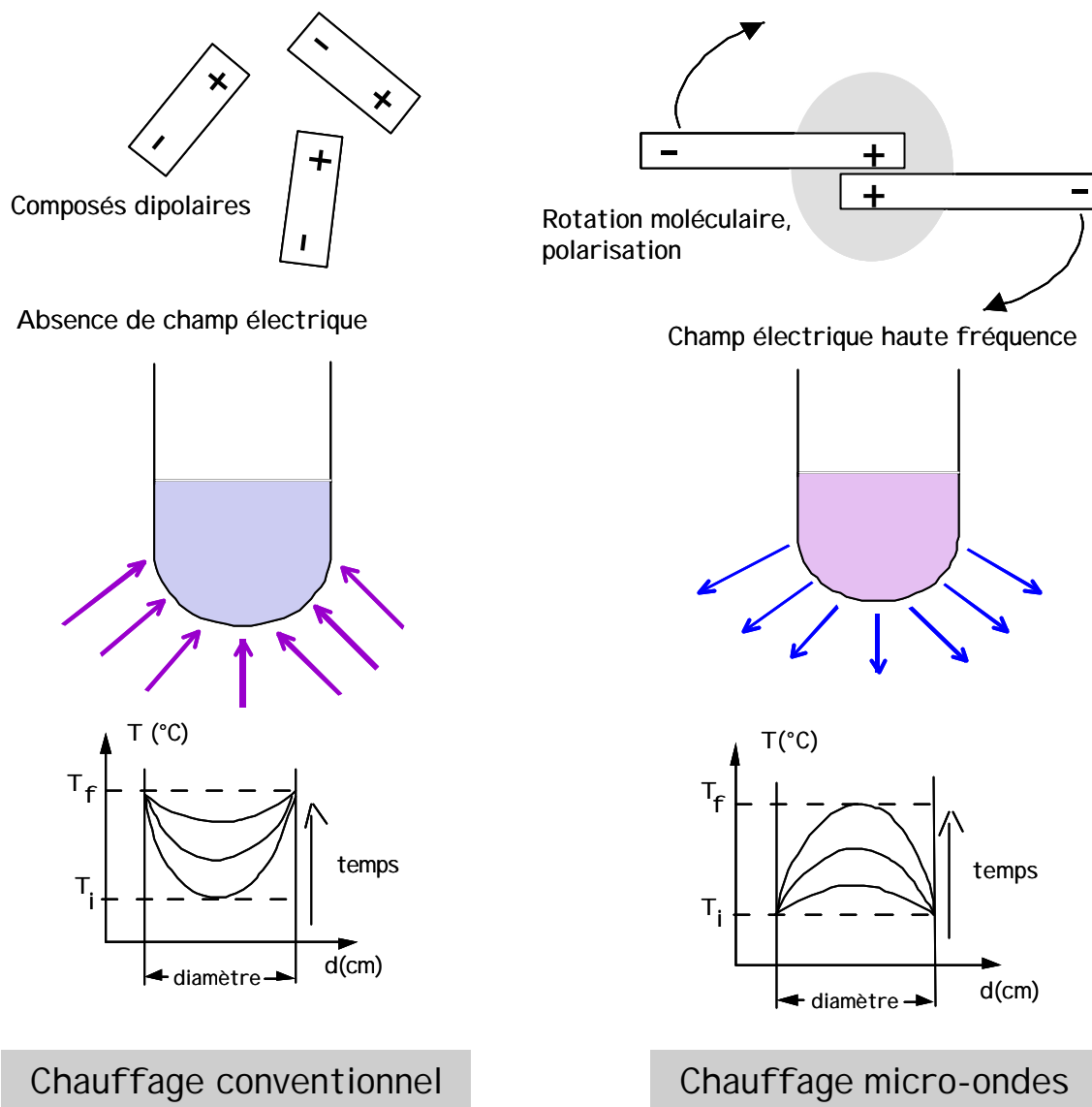


Figure III.4 : Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage

Les produits possédant de fortes pertes diélectriques sont essentiellement des composés polaires. Les produits possédant de faibles pertes diélectriques sont des composés de faible polarité : des gaz, des matières plastiques, des composés minéraux. Les constantes de certains solvants sont résumées dans le tableau III.1. On peut remarquer que le chauffage du méthanol est plus favorable d'après la valeur de $\tan \delta$, que celui de l'eau malgré sa constante diélectrique plus basse.

Tableau III.1 : Permittivités électriques et facteurs de dissipation [165]

	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta \cdot 10^4$
Glace	3,2	0,02880	9
Eau	76,6	12,04190	1570
NaCl 0,1 M dans l'eau	75,5	18,12000	2400
Méthanol	23,9	15,29600	6400
Ethanol	24,3	1,62500	2500
Heptane	1,9	0,00019	1

Les propriétés électriques des matériaux se manifestent quant ils se trouvent dans un champ électrique. Selon leurs propriétés diélectriques, ils sont conducteurs, diélectriques ou transparents. Les conducteurs sont des matériaux capables de conduire le courant grâce aux mouvements des charges libres (électrons ou ions en solutions). Ces matériaux conducteurs ont alors une conductivité élevée, une vitesse de propagation faible et également une pénétration faible. Dans un diélectrique, la conductivité est en général faible, mais la vitesse de propagation ainsi que la profondeur de pénétration sont élevées.

Il est d'une importance fondamentale de connaître les valeurs des constantes diélectriques du produit à chauffer, puisque de celles-ci dépend le rendement que l'on peut espérer obtenir, et la faisabilité ou non du traitement par micro-ondes.

D'autres paramètres peuvent influencer d'une manière directe ou indirecte l'efficacité du chauffage micro-ondes comme la conductivité thermique, la capacité calorifique ou bien les paramètres liés à l'appareillage (fréquence, puissance et type d'applicateur). La conductivité thermique n'est à considérer que si le produit soumis aux micro-ondes présente des pertes importantes. L'absorption de l'onde et le dégagement de chaleur se faisant à la surface, ce n'est que par conduction thermique que l'on peut envisager d'homogénéiser la température. Pour sa part, la capacité calorifique peut expliquer une montée en température plus ou moins lente. Par exemple le méthanol s'échauffe plus rapidement que l'eau sous champ micro-onde alors que l'eau possède une constante diélectrique plus élevée. La capacité calorifique plus faible du méthanol explique ce résultat.

Les paramètres liés à l'appareillage ont une influence directe sur le chauffage du produit désiré. L'influence de la fréquence sur le dégagement de chaleur est directement liée au fait que les propriétés diélectriques et la profondeur de pénétration dépendent de la fréquence micro-onde. En plus, la puissance du magnétron a aussi une incidence directe puisque l'échauffement des produits est d'autant plus important que la puissance micro-onde est forte. Pour sa part, l'influence de la cavité réside dans la différence qui existe entre les cavités monomodes et multimodes. La superposition des modes de résonance dans la cavité multimode amène une homogénéisation du champ (les maxima et les minima se rapprochent). Dans la cavité monomode, on a une focalisation du champ dans certaines zones. Connaissant la répartition de ce champ à l'intérieur de la cavité, il sera possible de placer l'échantillon sur un maximum de champ pour obtenir un échauffement plus rapide.

III.2. Etat des lieux des travaux effectués en synthèse organique assistée par le chauffage micro-ondes

III.2.1. Réactions étudiées dans les laboratoires de recherche

Le domaine d'application du chauffage micro-ondes en chimie est à l'heure actuelle très vaste : synthèse organique, synthèse organométallique, synthèse inorganique, synthèse de composés d'intercalation, synthèse de composés de coordination, synthèse à l'état solide. La communauté scientifique observe aujourd'hui que le nombre de publications dans ce domaine augmente exponentiellement depuis les premiers travaux de Gedye et Giguere [166-167] en 1986 (figure III.5). La plupart de ces articles présente des synthèses chimiques assistées par chauffage micro-ondes 100 à 1000 fois plus rapides que sous chauffage conventionnel. Ces activations ou accélérations importantes de la cinétique chimique sous chauffage micro-ondes sont souvent attribués à des effets thermiques, mais certaines études ont postulé la possibilité d'effet non thermique du chauffage micro-ondes.

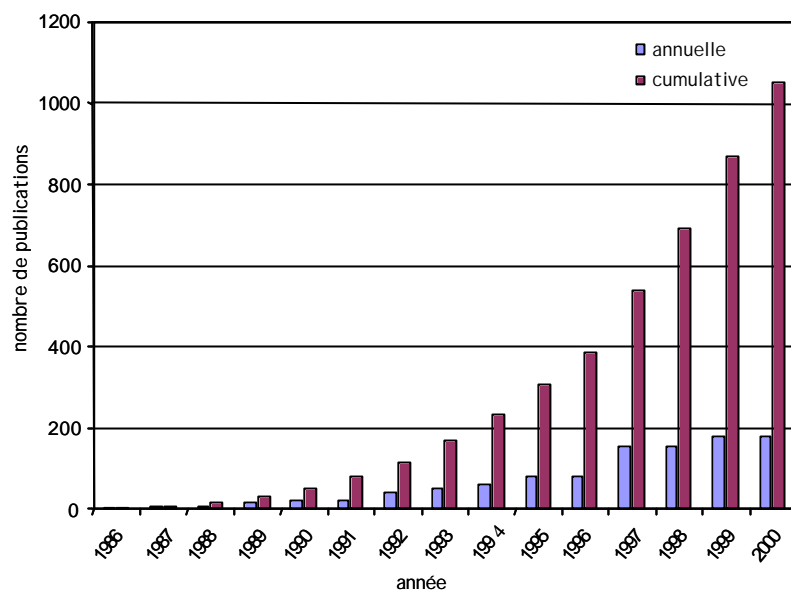


Figure III.5 : Nombre d'articles scientifiques concernant la chimie sous chauffage micro-ondes entre 1986 et 2000 [170]

Actuellement, l'application du chauffage micro-ondes dans les synthèses chimiques s'oriente vers deux voies de recherche. La première est la réalisation des réactions chimiques difficiles ou impossibles avec d'autres méthodes permettant d'accéder à des niveaux thermiques et/ou des temps de réactions considérablement réduits. La seconde voie est la mise en évidence d'une activation spécifique par les micro-ondes. Les effets observés par rapport à un chauffage classique posent la question de savoir si ce sont les gradients de températures enregistrés qui sont à l'origine de ces différences ou si une activation au niveau moléculaire est possible. C'est certainement l'évocation de ce dernier thème dans de nombreuses publications contradictoires, qui entretient une polémique sur l'existence d'une activation non thermique des réactions chimiques.

En ce qui concerne le premier axe, plusieurs centaines de publications à ce jour traitent de synthèse tous azimuts. Le second axe demeurerait encore flou il y a quelques années, car la comparaison thermique/micro-ondes n'était pas effectuée dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques. Or, à ce jour, avec notamment des mesures de température fiables, des travaux plus précis ont été réalisés.

On ne peut citer toutes les références bibliographiques faisant état d'effet spécifique des micro-ondes sur la réaction chimique. Des livres et des synthèses bibliographiques rassemblant plus de 1000 références dans le domaine de la chimie sous chauffage micro-ondes ont été publiés par Loupy [165, 169], Kingston [170], Caddick [171], Strauss [172]...

III.2.1.1. Exemple de la réaction de Diels-Alder

A l'heure actuelle, la réaction de Diels-Alder reste un cas d'étude très intéressant et très controversé. Cette réaction est connue pour être très sensible aux effets de la pression et de la température et donc au chauffage micro-ondes. Le choix de présenter comme modèle, la réaction de Diels-Alder, nous paraît judicieux pour une démarche empirique afin de déterminer les origines de cet effet micro-ondes et pour la compréhension des phénomènes induits.

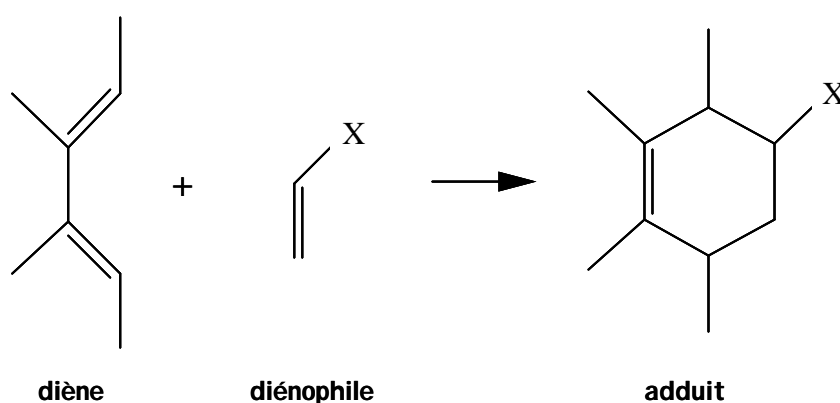


Figure III.6 : Réaction de cyclo-addition de O. Diels et K. Alder

La première étude sur la réaction de Diels-Alder assistée par chauffage micro-ondes remonte à 1986, Giguere [167] constata une augmentation de la vitesse de réaction sous chauffage micro-ondes. Les réacteurs utilisés sont des tubes scellés enfouis dans de la vermiculite pour éviter d'endommager les parois du four micro-onde lors d'éventuelles explosions du réacteur. Dans ce travail, l'addition de l'antracène sur le fumarate de diméthyle dans le *p*-xylène a été réalisé avec des rendements respectifs de 87% en 10 minutes de réaction en tube scellé sous chauffage micro-ondes avec une température comprise entre 325 et 361°C, et de 67% en 4 heures de réaction dans des conditions conventionnelles de chauffage à une température de 138°C. La réaction de l'antracène avec l'anhydride maléique dans le *p*-xylène donne 92% de rendement en 3 minutes de réaction sous chauffage micro-ondes en tube scellé à une température comprise entre 160 et 187°C, alors que la même réaction effectuée dans des conditions conventionnelles de chauffage donne 90% de rendement en 10 minutes à une température de 138°C. La mesure de la température est effectuée en plaçant des capillaires contenant des composés de points de fusions connus. Ces résultats trouvent une explication cohérente dans la mesure où, en

opérant en tube scellé, on augmente la pression et de ce fait la température, ce qui contribue à accélérer la réaction.

En 1988, les travaux de Linders [173] sur la réaction de Diels-Alder, entre la méthylvinylcétone et un diène à motif thébaine, ont montré que le chauffage micro-ondes permettait une diminution considérable du temps de réaction et une polymérisation moindre du diénophile. Le temps de réaction de 60 heures sous chauffage classique est réduit à moins de 24 heures sous chauffage micro-ondes. Les réactions sont menées au reflux, pour cela une modification du four micro-ondes permet de placer un système de reflux à l'extérieur de la cavité. Les températures ont été estimées comme semblables sous les deux modes de chauffage, mais la température réelle du milieu réactionnel n'a pas été suivie dans le four micro-ondes. La même année, Gedye [174] a constaté que le rapport d'isomères endo/exo n'était pas influencé par une activation micro-ondes, mais par un effet simplement thermique.

En 1989, Tokano [175] a étudié la racémisation totale de la (-)-vincadifformine en (+)-vincadifformine. Le mécanisme de cette réaction repose sur la réversibilité de la réaction de Diels-Alder. Cette réaction a été achevée en 20 minutes avec un rendement de 92% dans un réacteur micro-ondes fermé. Sous chauffage classique, cette réaction est réalisée au reflux, avec un temps de réaction plus long et conduit à une grande quantité de sous produits. La (+)-vincadifformine est un précurseur de la (+)-vincamine utilisée dans le traitement de l'insuffisance cérébrale chez l'homme.

En 1991, Stambouli [176] publia que les réactions d'hétérocycloaddition faisant intervenir soit groupement aldéhyde du monoacétaldiméthylique du glyoxal, soit celui du glyoxylate de méthyle avec le 2-méthyl-penta-1,3-diène, se faisaient beaucoup plus rapidement sous chauffage micro-ondes, en tube scellé, que dans les conditions de chauffage conventionnel. Les régio- et stéréo-sélectivités de la réaction de Diels-Alder étudiée ne sont pas affectés par le chauffage micro-ondes. De son côté, Bose [177] a réétudié la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et le fumarate de diméthyle dans divers solvants (diglyme, chlorobenzène...) sous chauffage micro-ondes et à pression atmosphérique. Des rendements élevés de la réaction ont été obtenus pour des temps de réaction très courts de quelques minutes.

La même année, les travaux de Berlan [178] rapportent des accélérations de la réaction de Diels-Alder sous chauffage micro-ondes par rapport aux conditions conventionnelles d'un facteur de 2 à 8 pour diverses réactions en milieu homogène, à

pression atmosphérique et à température de masse identique. Un four micro-ondes monomode a été utilisé muni d'une acquisition de la température par thermomètre à fibre optique. Cet effet a été rapporté comme le premier exemple d'activation spécifique par les micro-ondes lors d'une synthèse organique en milieu homogène. Plusieurs hypothèses ont même été avancées : la diminution de l'énergie libre d'activation et la création de points chauds.

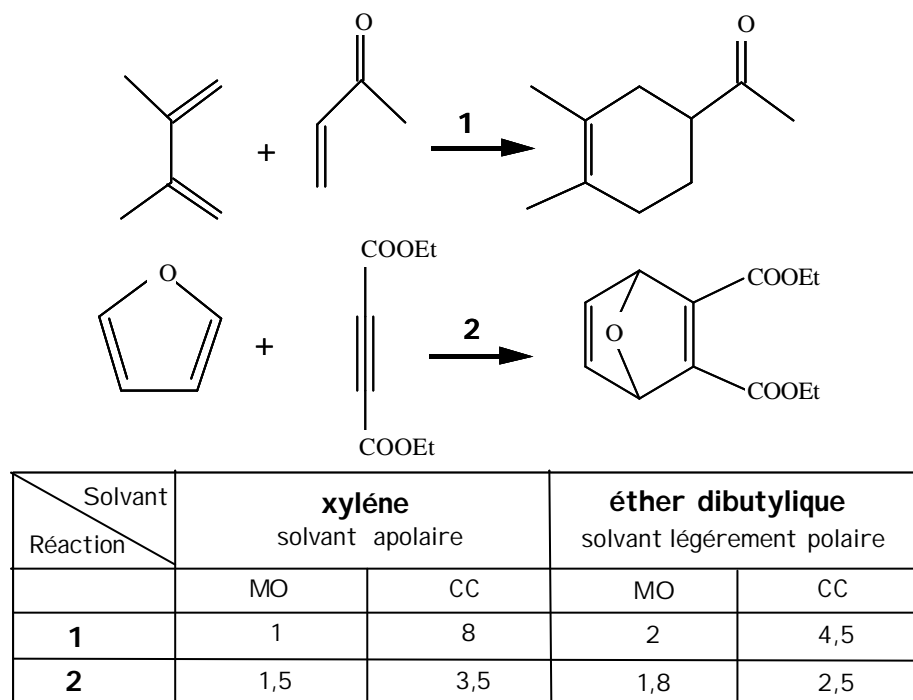


Figure III.7 : Premier exemple d'activation spécifique des micro-ondes [178] (temps de demi-réaction en heures sous chauffage micro-ondes (MO) et conventionnel (CC))

En 1992, Bari [179] a travaillé sur la réaction de l'antracène avec l'anhydride maléique dans un four micro-onde ménager. Les différents solvants utilisés (o-dichlorobenzène, le diglyme et le diméthylformamide) possèdent des températures d'ébullition élevées, ce qui permet de travailler au reflux à pression atmosphérique. Le temps de réaction de 90 minutes sous chauffage classique est réduit à 90 secondes sous chauffage micro-onde.

En 1993, Raner [180] a effectué des études cinétiques sur la réaction de Diels-Alder entre l'antracène et le maléate de diéthyle sous chauffage conventionnel et micro-ondes, afin de comparer les deux modes de chauffage et de vérifier les résultats avec ceux publiés antérieurement. Les conditions expérimentales ont été rigoureusement contrôlés : la température est mesurée par un thermomètre à fibre optique et les problèmes d'homogénéité du champ électromagnétique dans le four micro-ondes multimode sont réglés

par insertion d'un système d'agitation magnétique. Les vitesses de réaction sont équivalentes sous les deux modes de chauffage en opérant sous les mêmes conditions expérimentales (température, pression, concentration).

De plus, l'énergie d'activation et le logarithme du facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius obtenus sous chauffage classique et micro-ondes sont identiques :

$$E_a (\text{micro-ondes}) = 88 \pm 8 \text{ kJ/mole} \qquad E_a (\text{conventionnel}) = 94 \pm 10 \text{ kJ/mole}$$

$$\ln A (\text{micro-ondes}) = 13,9 \pm 2,0 \qquad \ln A (\text{conventionnel}) = 15,6 \pm 2,3$$

Ce travail a été le premier à mettre en doute l'existence d'un effet d'activation de la vitesse de réaction sous micro-ondes lorsqu'on opère à la même température et à la même pression que le chauffage conventionnel.

En 1995, Majetich [181] observa dans un certain nombre d'exemples une accélération de la réaction de Diels-Alder sous chauffage micro-ondes en réacteur fermé avec un contrôle plus rigoureux de la température et de la pression. Ces résultats trouvent une explication cohérente dans la mesure où, en opérant en tube scellé, on augmente la pression et de ce fait la température, ce qui contribue à accélérer la réaction de Diels-Alder.

En 1996, Garrigues [182] a utilisé le graphite, comme support solide, dans des réactions de Diels-Alder, sous chauffage micro-ondes, mettant en jeu l'anthracène et des azadiènes. Les rendements de ces réactions sont de l'ordre de 70 à 90% en 5 minutes de réaction sous chauffage micro-ondes et de 70 à 90% en 60 heures de réaction sous chauffage conventionnel, à la même température de réaction de 170°C. En 2000, le même auteur [183] rapporte une accélération de la réaction de Diels-alder, supportée sur graphite sous chauffage micro-ondes, pour d'autres types de diènes et diénophiles. Les temps de réaction ont été réduits de plusieurs heures sous chauffage conventionnel à quelques minutes sous chauffage micro-ondes.

En 2001, les travaux de Chemat [184] présentaient une étude sur la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique sous chauffage conventionnel et micro-ondes. La température a été rigoureusement contrôlée à l'aide d'un thermomètre à infra rouge. A l'inverse des travaux de Raner [180], aucun système d'agitation n'a été utilisé pour ne pas perturber la stabilité thermique du système. Ces travaux [185] ont montré que l'accélération de la réaction de Diels-Alder est due à effet d'élévation température créée par une surchauffe du solvant au-delà de sa température d'ébullition.

De nos jours, la réaction de Diels-Alder assistée par chauffage micro-ondes est devenue une étape habituelle en synthèse organique. Elle peut être mise en œuvre à pression atmosphérique ou sous pression, à sec ou dans un solvant, catalysée ou bien simplement supportée sur graphite et diverses argiles.

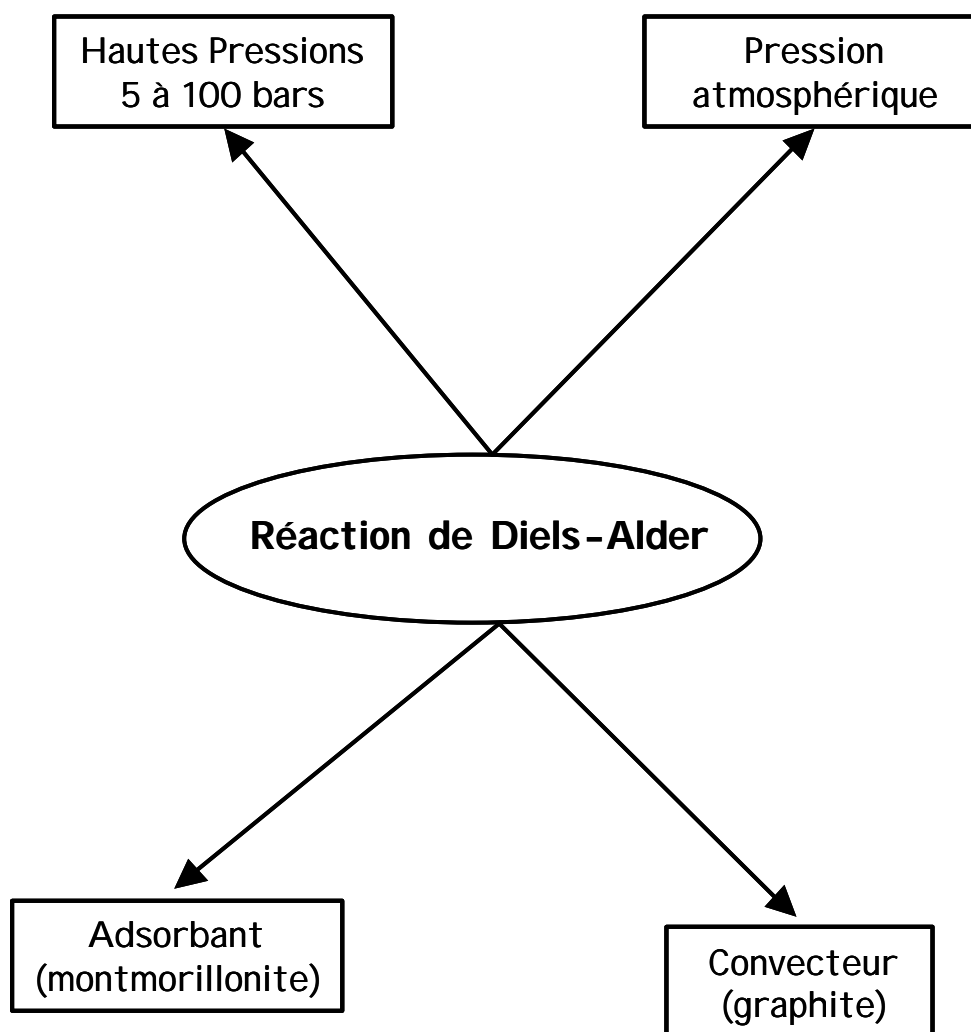


Figure III.8 : Conditions opératoires pour la mise en œuvre de la réaction de Diels-Alder sous chauffage micro-ondes

III.2.1.2. Théories d'activation

Du point de vue de la physique quantique, l'énergie d'une onde électromagnétique comme les micro-ondes est considérée comme une énergie quantique dont l'expression est donnée par $E = h.f$; avec f représentant la fréquence et h représentant la constante de Planck. Aux limites du domaine des hyperfréquences (300 MHz - 300 GHz), les énergies associées sont de $1,24 \cdot 10^{-6}$ eV et de $1,24 \cdot 10^{-3}$ eV. La plupart des fours micro-ondes ont une fréquence de 2450 MHz. Ce qui représente une énergie quantique de 10^{-5} eV. Or, les énergies nécessaires pour ioniser un atome de carbone, d'hydrogène, d'oxygène ou d'azote sont respectivement de 11,26 eV, 13,59 eV, 13,62 eV et 14,53 eV, ce qui a permis de fixer à 13,6 eV limite d'ionisation des matériaux biologiques. La limite de 13,6 eV correspond à des fréquences supérieures à $3,3 \cdot 10^{15}$ Hz ($\lambda = 91,2\text{nm}$) qui se situe dans le domaine de l'ultraviolet avec des énergies supérieures à celles des micro-ondes. Les énergies associées aux hyperfréquences sont ainsi très inférieures aux énergies d'activation chimique : 13 eV pour la liaison covalente O-H, 5 eV pour la liaison hydrogène, moins de 2 eV pour les liaisons de Van Der Waals et mêmes inférieures à l'énergie du mouvement Brownien à 37°C (0,027 eV). Les effets directs au niveau moléculaire du type photochimique peuvent donc être exclus.

Bien que la théorie de physique quantique interdise tout effet d'activation moléculaire par les micro-ondes, un nombre important d'articles faisant état d'une activation des réactions chimiques sous chauffage micro-ondes ont été publiées. S'il existe une activation quelconque due au chauffage micro-ondes, celle-ci ne doit s'appuyer que sur des lois bien établies comme l'équation cinétique de la théorie du complexe activé, dérivant de l'équation d'Arrhenius [185].

$$k = Z \cdot P \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{R \cdot T} \right)$$

- k : constante de vitesse de la réaction
- Z : nombre de collisions
- P : facteur de géométrie du système
- ΔG^* : Enthalpie libre d'activation = $\Delta H^* - T \Delta S^*$
- ΔH^* , ΔS^* : Enthalpie et Entropie du système
- T : température de masse en Kelvin
- R : constante des gaz parfaits

III.2.1.2.1. Théorie de l'énergie d'activation

Bien que, à l'échelle moléculaire, les rotations et les vibrations moléculaires sont indépendantes, il existe cependant un couplage ro-vibronique qui rend compte du fait qu'une excitation des vibrations moléculaires modifiant le moment d'inertie de la molécule, et donc l'énergie de rotation. Les micro-ondes, en excitant les rotations moléculaires, pourraient donc "fragiliser" certaines liaisons en affectant leurs vibrations. Ce processus, éventuellement possible en milieu gazeux est exclu en milieu liquide en raison des processus de relaxation.

A l'échelle macroscopique, le chauffage du mélange réactionnel par un champ micro-ondes se traduit par une augmentation du "désordre" dû aux rotations des molécules en phase avec le renversement du champ venant s'ajouter aux chocs thermiques. Ces chocs moléculaires pourraient affecter directement l'entropie du système, et en particulier l'entropie d'activation ΔS^* , et peut se traduire par une diminution de l'enthalpie libre de l'état de transition $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$. Cette hypothèse envisagerait donc que le chemin énergétique hypothétique suivi par une réaction en milieu homogène soit modifié par l'action d'activation du chauffage micro-ondes.

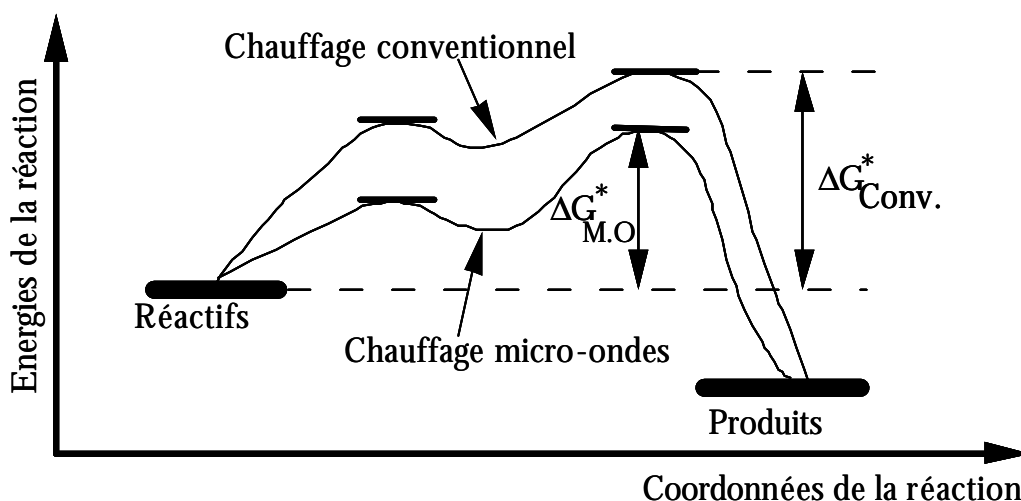


Figure III.9 : Modification de l'énergie d'activation ΔE^*

III.2.1.2.2. Théorie des collisions

Cette théorie repose sur l'importance du nombre de collisions Z et de la constante de facteur de géométrie P qui sont des variables influençant directement la constante de vitesse k , qui leur est proportionnelle. Avec le champ électrique alternatif micro-ondes, les molécules tournent ou plutôt 'frétilent' en phase avec le renversement du champ et peuvent ainsi entrer plus fréquemment en collision que dans le cas d'un chauffage conventionnel où seuls les chocs thermiques interviennent. Cet accroissement de chocs et de désordre peut augmenter le facteur de collision Z sous chauffage micro-ondes par rapport à un chauffage thermique conventionnel. D'un autre côté, sous l'action du champ électromagnétique micro-ondes, les molécules chimiques mises en jeu dans la réaction se polarisent et tendent à s'aligner dans la direction du champ électrique. Dans le cas de molécules dissymétriques, cet alignement peut favoriser des réactions compétitives par effet de régio et chimio-sélectivité. Sous micro-ondes, on pourrait imaginer avoir une prédominance d'un isomère selon la nature du groupement fonctionnel et son alignement avec le champ.

III.2.1.2.3. Théorie du point chaud

En sonochimie, l'accélération des réactions, à une même température de masse, est attribué à l'implosion des bulles de cavitation, qui créent des 'points chauds' pouvant aller jusqu'à 5000 K. Cette théorie du "point chaud" pourrait être reprise pour les micro-ondes : en excitant les rotations moléculaires, et plus spécifiquement celles des molécules les plus polaires, les micro-ondes pourraient "activer" les chocs moléculaires efficaces, c'est-à-dire ceux qui conduisent à une réaction chimique. Sous chauffage micro-ondes, ces "points chauds" sont souvent rencontrés dans le cas du chauffage de réactions en milieu hétérogène solide-liquide et solide-gaz, où des dépôts de métal imprégnés sur des matrices inertes peuvent créer des zones de surchauffes locales de façon non contrôlée. Ainsi, la température de masse ne serait plus alors représentative et ne pourrait servir de variable dans l'expression de la constante de vitesse.

D'un autre côté, le mode original de transfert de chaleur sous micro-ondes permet d'avoir des temps de rampes de température plus importantes que sous chauffage classique. Pour des réactions rapides, on peut favoriser la formation d'un produit cinétiquement contrôlé par rapport à un produit thermodynamiquement contrôlé, dans une réaction compétitive, en utilisant l'énergie micro-ondes.

III.2.2. Quelques applications industrielles des micro-ondes

Bien que le chauffage par micro-ondes trouve de nombreuses applications dans l'industrie agroalimentaire (séchage d'algues et de champignons, extraction des huiles essentielles et des huiles végétales, décongélation de viandes et de crustacés, cuisson de sauces, pasteurisation et stérilisation de produits laitiers...), deux applications seulement sont connues dans le secteur de la chimie :

- La vulcanisation sous micro-ondes est utilisée par la société Citroën pour le collage des pare-brises. Cette opération permet un gain de temps considérable et la possibilité d'avoir un procédé de vulcanisation en continu [165].
- Le traitement des acides résiduels en continu sous chauffage micro-ondes est utilisée par la Société Nationale des Poudres et Explosifs. Cette opération rentre dans le procédé de fabrication de la nitroglycérine [186]

L'état des lieux de la chimie assistée par chauffage micro-ondes se révèle bien limitée dans le domaine des applications industrielles. Ces dernières années, il y a un regain d'intérêt, auprès des industriels de la chimie, pour la synthèse organique assistée par chauffage micro-ondes. La société " Henkel " a déposé un brevet concernant la préparation d'alkylglycosides assistée par chauffage micro-ondes, obtenu par acétalisation de glucoses par les alcools [187]. De son côté, La " Bayer Corporation " a développé la synthèse de pigments quinacridones assisté par le chauffage micro-ondes [188]. Bien que la société française " Rhône-Poulenc " soit un précurseur dans le domaine de la synthèse assistée par chauffage micro-ondes, ce n'est que récemment que cette société a déposé un brevet sur les procédés de préparation de composés fluorés à partir d'amines assistés par chauffage micro-ondes [189]. Enfin, " L'Oréal " a décrit l'obtention de composés de type céramides grâce au chauffage par micro-ondes, directement à partir d'un acide carboxylique et d'un amino-alcool [190].

Bien que plusieurs brevets aient été déposés pour la synthèse de produits à haute valeur ajoutée (produits cosmétiques, produits pharmaceutiques, produits pour la photographie, pigments...), le passage au stade industriel reste inexistant, ou bien gardé secret. Les causes de ce sous développement industriel sont d'origines diverses :

1. Manque de publicité des utilisateurs qui ont mis au point leur procédé,
2. Manque de pilotes industriels disponibles dans le commerce,
3. Les mesures de sécurité accrues dans les industries chimiques,
4. Certification des procédés de synthèse des produits pharmaceutiques,

5. Complexité indéniable des phénomènes liés à l'activation micro-ondes, due également au grand nombre de paramètres physico-chimiques, géométriques, thermiques et électromagnétiques à prendre en compte.

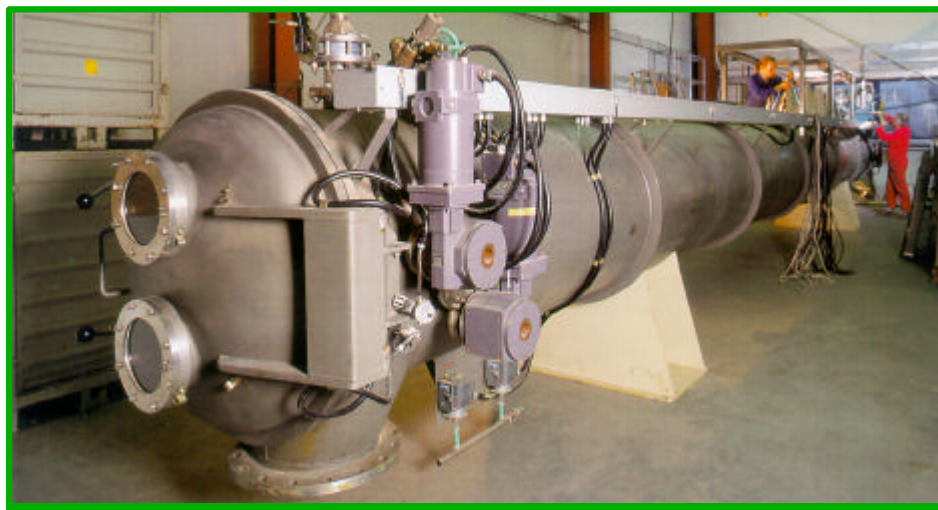


Photo III.1 : Réacteur de Séchage sous vide assisté par micro-ondes



**Photo III.2 : Réacteur micro-ondes continu semi industriel pour la synthèse à sec
(Puissance 6000 Watts, Longueur 4 mètres, production maximale 100 kg/heure)**

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. R. Hopper, D. S. Shigemura, Kinetics of liquid phase xylene isomerization over H-mordenite, *J. AIChE*, 19 (1973) 1025.
- [2] A. Corma et A. Cortes, Kinetics of the Gas-Phase Catalytic Isomerization of Xylenes, *Ind. Eng. Chem Process. Des. Dev.* 19 (1980) 263.
- [3] Y. S. Hsu, T. Lee et H. C. Hu, Isomerization of ethylbenzene and m-xylene on zeolites, *Eng. Chem. Res.* (1988) 942
- [4] M. Yang, I. Nakamura, K. Fujimoto, m-Xylene transformation over Ni/SAI2O3-USY hybrid catalysts Effects of hydrogen spillover, *Appl. Cat. A: General*, 144(1996)221-235
- [5] R. Rachwalik, Z. Olejniczak, B. Sulikowski, Catalytic properties of dealuminated ferrierite type zeolite studied in transformations of m-xylene: Part 2, *Cata. Tod.*, 114(2006) 211-216.
- [6] G. Graph, *Purchasing Maganine*, 19 Juin 2003
- [7] M. Tsapatsis, G. Xomeritakis, H. Hillhouse, S. Nair, V. Nikolakis, G. Bonilla et Z. Lai, Zeolite membranes, *Cat.Tech.* 3 (1999) 148.
- [8] F. Kapteijn, J. van de Graaf et J. Moulijn, *Proc. 4th Workshop on the Optimisation of Catalytic Membrane Reactor Systems*, Oslo (1997) 67.
- [9] J. A. Martens, J. Perez-Pariente, E. Sastre, A. Corma et P. A. Jacobs, Isomerization and disproportionation of m-xylene: selectivities induced by the void structure of the zeolite framework, *Appl. Cata.* 45 (1988) 85.
- [10] N. S. Gnep, J. Tejada et M. Guisnet, m-xylene and 1,2,4-trimethylbenzene transformations on mordenites. influence of the exchange by various cations, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1-2 (1982) 5.
- [11] S. Morin, N. S. Gnep et M. Guisnet, A Simple Method for Determining the Relative Significance of the Unimolecular and Bimolecular Pathways of Xylene Isomerization over HY Zeolites, *J. Cata.* 159 (1996) 296.
- [12] S. Morin, P. Ayrault, N. S. Gnep et M. Guisnet, Influence of the framework composition of commercial HFAU zeolites on their activity and selectivity in m-xylene transformation, *Appl. Cata. A : General*, 166 (1998) 281-292.
- [13] C.W. Jones, S. I. Zones et M. E. Davis, m-Xylene reactions over zeolites with unidimensional pore systems, *Appl. Catal. A : Gen.* 181 (1999) 289.
- [14] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber et B. Sulikowski, Immobilization of dodecatungstophosphoric acid on dealuminated zeolite Y: a physicochemical study, *Appl. Catal. A : Gen.* 194 (2000) 137.
- [15] S. Al-Khattaf, The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking, *Appl. Catal. A : Gen.* 231 (2002) 293.
- [16] S. Al-Khattaf et H. I. de Lasa, Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5 tri-iso-propylbenzene in FCC catalysts, *Chem. Eng. Sc.* 57 (2002) 4909.
- [17] S. Laforge, D. Martin, J. L. Paillaud et M. Guisnet, m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite 1. Mechanisms and location of the reactions, *J. Catal.* 220 (2003) 92.
- [18] F. J. Llopis, G. Sastre et A. Corma, Xylene isomerization and aromatic alkylation in zeolites NU-87, SSZ-33, β , and ZSM-5: molecular dynamics and catalytic studies, *J. Catal.* 227 (2004) 227-24
- [19] M. Stöcker, Gas phase catalysis by zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 257-292.

- [20] A. Chauvel, G. Lefebvre et L. Catex, Procédés de Pétrochimie tome 1, 2^{ème} éd. Tech. 1985.
- [21] Chemical and Engineering News, 28 Juin 1993 et 24 Juin 1996.
- [22] L'actualité Chimique, Octobre 1997.
- [23] D. Stall, E. Vestram et G. Zinke, Thermodynamique chimique des composés organiques Ed. Moscou., 1971.
- [24] A. A. Vedenski, calcul thermodynamique des procédés pétrochimiques, Ed. Leningrad., 1960.
- [25] S. H. Hastings et D. E. Nicholson, J. Chem. Et Eng. Data, 1-4 (1961) 6.
- [26] J. W. Ward, Kinetics of liquid phase xylene isomerization over H-mordenite, J. Catal. 13 (1969) 316.
- [27] M. L. Poutsma, Zeolite Chemistry and Catalysis, (J. A. Rabo Ed), ACS Monograph Vol. 171, American Chemical Society, Washington, (1976) p. 431-528.
- [28] N. S. Gnep et M. Guisnet, Toluene disproportionation over mordenites - II: Kinetic study, Appl. Catal. 1 (1981) 329.
- [29] M. Tuyen et C. Dimitrov, Mechanism of o-xylene conversion on magnesium modifications of Y zeolite, React. Kinet. Catal. Lett. 16 (1981) 289.
- [30] A. P. Bolton et M. A. Lanewala, A mechanism for the isomerization of the hexanes using zeolite catalysts, J. Org. Chem. 34 (1969) 3107.
- [31] A. Corma et E. Sastre, Evidence for the presence of a bimolecular pathway in the isomerization of xylene on some large-pore zeolites, J. Catal. 129 (1991) 177.
- [32] G.A. Burwell et A. D. Shields, principal factors in the free-radical chlorination of alkanes, J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 2766.
- [33] D. A. Mc Cauley, « Freidel-Crafts and related reactions », Ed. G. A. Olah, Vol. II, p. 1049, Interscience Publishers, New York, 1964
- [34] G. W. Pukanic et F. E. Massoth, Kinetics of mesitylene isomerization and disproportionation over silica-alumina catalyst, J. Cata. 93 (1973) 161.
- [35] A. Corma, F. Llopis et J. B. Monton, On the Mechanism of Xylene Isomerization and its Limitations as Reaction Test for Solid Acid Catalysts, J. Catal. 140 (1993) 384.
- [36] M. Guisnet, N. S. Gnep, C. Bearez et F. Chevalier, Catalysis by zeolites, (B. Imelik et al. Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.5 (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980), p. 77-83
- [37] S. Morin, A. Berreghis, P. Ayrault, N. S. Gnep et M. Guisnet, Particular selectivity of m-xylene isomerization over MCM-41 mesoporous aluminosilicates, Chem. Soc., Faraday Trans. 93 (17) (1997) 3269.
- [38] S. Morin, N. S. Gnep et M. Guisnet, Influence of coke deposits on the selectivity of m-xylene transformation and on the isomerization mechanism, Appl. Cata. A : General, 168 (1998) 63-68.
- [39] M. Guisnet, N. S. Gnep et S. Morin, Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts, Microporous and Mesoporous Materials, 35-36 (2000) 47-59.
- [40] Y. Traa et J. Weithamp, in : F. Schüth, K. S. W. Sing et J. Weithamp (Eds), Handbook of Porous Solids, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 1015
- [41] F. Bauer, E. Bilz et A. Freyer, Selectivity improvement in xylene isomerization, Stud. Surf. Sc. and Cata, I 154 (2004) 2169-2178

- [42] D. A. Mc Cauley et A. P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6246
- [43] R.H. Allen, L.D. Yats et D.S. Erley, The Friedel-Crafts Catalyzed Isomerization of the Bromotoluenes, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4853
- [44] R.H. Allen, Catalytic ring-attachment isomerization and dealkylation of diethylbenzenes over halide clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4856.
- [45] E. Unseren et A.P. Wolf, The Mechanism of the Disproportionation of Ethylbenzene¹, 2, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1509.
- [46] G.A. Olah, M.W. Meyer et N.A. Overchuk, Transalkylation of polyalkylbenzenes catalyzed by Lewis acids, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2313, 2315.
- [47] C. Thonon dans " Le pétrole : raffinage et génie chimique" sous la direction de Pierre Wuithier, Chap. 12 : Isomérisation Ed. Technip (1965).
- [48] K. Weissermet et H. J Arpe, "chimie organique Industrielle" Ed. Masson, (1981) p. 304.
- [49] R. C. Hansford et J. W. Ward, Sodium hydrogen Y-zeolite: Reply to Dempsey and Olson, *J. Cata.* 13 (1969) 316.
- [50] S. M. Csicserry et D. A. Hickon, The nature of active sites on zeolites : IX. Sodium hydrogen zeolite *J. Cata.* 19 (1970) 386.
- [51] A. Cortes et A. Corma, The mechanism of catalytic isomerization of xylenes: Kinetic and isotopic studies *J. Catal.* 24 (1978) 338.
- [52] J. W. Mc Bain "The sorption of gases and vapors by solids" Rutledge and sons, London 1932.
- [53] R.M. Barrer, Ion-exchange and ion-sieve processes in crystalline zeolites *J. Soc. Chem. Ind.* 64 (1945) 130, 131, 133.
- [54] C. H. A. Eichhorn, Ion exchange equilibria in zeolite minerals, *Ann. Phys. Chem.* 105 (1858)126.
- [55] S. L. Rock, "Zeolite market", 9^{ème} G.F. , 1993.
- [56] H. Van Bekkum et H. W. Kouwenhoven, Factors affecting the synthesis of zeolite Theta-1/ Nu-10, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41 (1988) 83.
- [57] W. F. Hoelderich, The Use of Zeolite Catalysts for the Synthesis of Nitrogen-Containing Organic Intermediates *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49(1989) 69
- [58] G. Perot et M. Guisnet, , Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry, *J. Mol. Catal.* 61 (1990).
- [59] R.Molina, A.Schutz et G. Poncelet, Transformation of *m*-Xylene over Al-Pillared Clays and Ultrastable Zeolite Y, *J. Catal.* 145 (1994) 79.
- [60] M. G. Yang, I. Nakamura et K. Fujimoto, *m*-Xylene transformation over Ni/SAI₂O₃-USY hybrid catalysts Effects of hydrogen spillover, *Appl. Catal. A : Gen.* 144 (1996) 221.
- [61] B. Sulikowski, J. Datka, B. Gill, J. Ptaszynski et J. Klinowski, Catalytic and acid properties of pentasil zeolites: Isomerization of *o*-xylene and alkylation of toluene *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 6929.
- [62] C.W. Jones, S. I. Zones et M. E. Davis, *m*-Xylene reactions over zeolites with unidimensional pore systems, *Appl. Catal. A : Gen.* 181 (1999) 289.
- [63] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber et B. Sulikowski, Immobilization of dodecatungstophosphoric acid on dealuminated zeolite Y: a physicochemical study *Appl. Catal. A : Gen.* 194 (2000) 137.

- [64] S. Al-Khattaf, The effect of Y-zeolite acidity on *m*-xylene transformation reactions, Appl. Catal. A : Gen. 231 (2002) 293.
- [65] S. Al-Khattaf et H. I. de Lasa, The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking, Chem. Eng. Sc. 57 (2002) 4909.
- [66] S. Laforge, D. Martin et M. Guisnet, Xylene transformation over H-MCM-22 zeolites 3. Role of the three pore systems in *o*-, *m*- and *p*-xylene transformations, Appl. Catal. A : Gen. 268 (2004) 33-41.
- [67] F. J. Llopis, G. Sastre et A. Corma, Isomerization and disproportionation of *m*-xylene in a zeolite with 9- and 10-membered ring pores: Molecular dynamics and catalytic studies, J. Catal. 224 (2006) 195-206.
- [68] J. V. frillette, W. O. Haag et R. M. Lago, Catalysis by crystalline aluminosilicates: Characterization of intermediate pore-size zeolites by the "Constraint Index", J. Catal., 67 (1981) 218.
- [69] J. A. Martens, M. Tielen, P. A. Jacobs et J. Weitkamp, Isomerization and disproportionation of *m*-xylene : Selectivities Induced by the Void Structure of the Zeolite Framework, Zeolites, 4 (1984) 98.
- [70] J. Biswass et I. E. Maxwell, Isomerization and disproportionation of *m*-xylene : Selectivities Induced by the Void Structure of the Zeolite Framework, Appl. Catal. 63 (1990) 197.
- [71] J. Pérez-Pariente, E. Sastre, V. Fornes, J. A. Martens, P. A. Jacobs et A. Corma, Isomerization and disproportionation of *m*-xylene over zeolite β , Appl. Catal. 69 (1991) 125.
- [72] A. Benamar, N. S. Gnep, A. Miloudi, et M. Guisnet, *m*-xylene and 1,2,4-trimethylbenzene transformations on mordenites. influence of the exchange by various cations, Actes du premier colloque Franco Maghrebin de catalyse, A. Ghorbel et al. Eds., (1990) p. 69.
- [73] R. M. Barrer, Zeolites and their synthesis, Zeolites and Clay Minerals as sorbent and molecular sieves, Academic Press, London 1978.
- [74] A. Corma, F. Llopis et J. B. Monton, On the Mechanism of Xylene Isomerization and its Limitations as Reaction Test for Solid Acid Catalysts, Proc. 10th Inter. Cong. Catal., Budabest 1992, p.1145.
- [75] A. Corma, V. Fornes, J. Perz-Pariente et E. Sastre, A. Martens, P. A. Jacobs, Influence of framework aluminum gradients on the catalytic activity of Y zeolites: Cracking of gas-oil on Y zeolites dealuminated by different procedures, ACS Sym. Ser., 368 (1988) 555.
- [76] Y. Ono, Catalytic Research on Zeolites, Stud. Surf. Sci. Catal., 5 (1980) 19.
- [77] Armor J.N, New Catalytic Technology in the USA during the 1980s, Appl. Catal. 78 (1991) 141-173.
- [78] European Chemical News 12 (21), 26 (1994).
- [79] Oil and Gas Journal, Industrial application of solid acid-base catalysts, 11 (21), 38 (1994).
- [80] J.M. Ferraro, R.M. Osman, J. D.-Y. Ou, G.I. Cox, J.R. Lattner et K.R. Clem, US Patent 6376733 (2002).
- [81] Kirk-Othmer Encycl. of Chemical Technology, *Xylenes and Ethylbenzene*, Supplement Volume, 4th Edition, John Wiley & Sons, New York (1998) pp. 831.

- [82] A. Corma, V. Fornés, J. M. Guil, S. Pergher, Th. L. M. Maesen et J. G. Buglass, Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 38 (2000) 301-309
- [83] V. Mavrodinova, M. D. Popova, Yanka G. Neinska et C. I. Minchev, Transalkylation of toluene with cumene over zeolites Y dealuminated in solid-state: Part II. Effect of the introduced Lewis acid, *Appl. Catal. A: Gen.*, 248, (2003), 197-209 210 (2001) 397-408
- [84] A. Ilyas et S. Al-Khattaf, The effect of Y-zeolite acidity on m-xylene transformation reactions, *Chem. Eng. J.* 107(2005) 127-132
- [85] R. Rachwalik, Z. Olejniczak et B. Sulikowski, , Catalytic properties of dealuminated ferrierite type zeolite studied in transformations of m-xylene: Part 2, *Catal. Today* 114 (2006) 211-216
- [86] S. Haag, M. Hanebuth, G. T.P. Mabande, A. Avhale, W. Schwieger et R. Dittmeyer, On the use of a catalytic H-ZSM-5 membrane for xylene isomerization, *Microporous and Mesoporous Materials*. 96 (2006) 168-176.
- [87] J. J. Fripiat, A. Servais et A. Leonard, Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, *Bull. Sco. Chim.* (1962) 617-644
- [88] G. W. Brindlet et S. Ray, Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols, *Amer. Miner.*, 49 (1964) 106-115
- [89] J. A. Raussell-Colom et J. M. Serratos, Reactions of clays with organic substances, *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, In: Newman, ACD, Ed. (1987) 371.
- [90] J. T. Bottero et J. M. Cases, The effects of concentration and hydrolysis on the oligomerization Al (III), *Adsorption on New and Modified Inorganic information Sorbents*, 99 (1996) 319.
- [91] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov et A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria, *Analysis*, 16 (1988) 292-299
- [92] S. Caillere, S. Henin et M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tomes I et II, 2ème édition Masson et Cie, (1982).
- [93] G. W. Brindley et S. Ray, Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols, *Amer. Mineral.*, 49 (1964) 106-115.
- [94] T. Holtzapffef, *Société Géologique du Nord*, (1985) 12.
- [95] R.E. Grim, *Clay Mineralogy*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1968.
- [96] L. Gorgeon, Thèse, Université Paris VI, (1994).
- [97] M. S. Tzou, *Clay Catalysts pillared by metal hydroxypolymers*, UMI dissertation information service, 1983.
- [98] D.E.W. Vaughan, R. J. Lussier et J. S. Magee, U.S. Patent. (4,271,043) (1981).
- [99] T. Pinnavaia, Intercalated Clay Catalysts, *J. Science*, 220 (1983) 365.
- [100] F. Figueras, Pillared Clays as Catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30 (1988) 457.
- [101] T. J. Pinnavaia, L. A. Caspar, et A. B. Ellis, *Materials Chemistry an Emerging Discipline*, Ed. *Advances in Chemistry Series American Chemical Society: Washington*,

DC, 245 (1995) 283.

- [102] J. M. Thomas, W. J. Thomas, Principles and practice of heterogeneous catalysis. VCH Publishers Inc., New York (1997)
- [103] J. J. Fripiat, G. Ertl, H. Knözinger, et J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Ed. VCH: Weinheim, (1997) 387.
- [104] A. Vaccari, Clays and catalysis: a promising future, Appl. Clay Sci. 14 (1999) 161.
- [105] L. M. Gandía, M. A. Vicente et A. Gil, Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina- and zirconia-pillared clays, Appl. Catal. B: Envir., Volume 38(2002) 295-307
- [106] B.M. Choudary, V.L.K. Valli et A. Durga Prasad, An improved asymmetric epoxidation of allyl alcohols using titanium-pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst, J. Chem. Soc. Chem. Com. 17 (1990) 1186.
- [107] R. Issaadi, F. Garin, C. E. Chitour et G. Maire, Catalytic behaviour of combined palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Appl. Catal. A: general, 207 (2001) 323-332.
- [108] O. Bouras, Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, (2003)
- [109] R. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly et N. Gangas, Pillared clays and pillared layered solids, IUPAC, Pure Appl. Chem., 71 (1999) 2367-2371.
- [110] G. Johanson, on the Crystal structures of source basic aluminium salts, Acta Chem. Scand., 14 3 (1960) 771.
- [111] J. Aveston, Hydrolysis of the Al ion: Ultracentrifugation and acidity measurements, J. Chem. Soc., (1965) 4438-4443.
- [112] P. H. Hsu, Heterogeneity of the montmorillonite surface and its effect on the nature of hydroxy-aluminum interlayers, Clays Clay Miner., 16 (1968) 303-311.
- [113] G. Brown et A. C. D Newman, Reactions of soluble aluminum with montmorillonite, J. Soil Sci., 24 (1973) 339-354.
- [114] J. Y. Bottero, J. M. Cases, F. Fiessinger et J. E. Poirier, Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species, J. Phys. Chem. 84 (1980) 2933-2939.
- [115] G. W. Brindley et S. Yamanaka, A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, Amer. Minerl. 64 (1979) 830-835.
- [116] W. Lahav, U. SHani et J. Shabtaï, Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite, Clays Clay mineral, 26 (1978) 107-115
- [117] D. Plee, L. Gatineau et J. J. Fripiat, Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution, Clays Clay Miner., 35 (1987) 81-88.
- [118] M. S. Tzou et T. J. Pinnavaia, Chromia-pillared clays, Cata. Tod. 2 (1988) 243-259
- [119] R. A. Schoonheydt, et H. Leeman, Transition metal ions in zeolites: siting and energetics of Cu²⁺, Clay Miner. 27 (1992) 249.
- [120] R. A. Schoonheydt, Chapter 6 Clays: From Two to Three Dimensions, Studies in Surf. Sc. and Catal., 58 (1991) 201-239
- [121] H. Auer et H. Hofmann, Pillared clays: characterization of acidity and catalytic

- properties and comparison with some zeolites, *Appl. Catal. A* 97 (1993) 23-38
- [122] O. Bouras, H. Khalaf, A. Berrezeg et D. Ghribi, Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif, *J. Sco. Alg. Chim.* 8 (1998) 57-66.
- [123] M. L. Occelli et D. H. Finseth, Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars, *J. Catal.* 99 (1986) 316
- [124] R. Burch et C.I. Warburton, Zr-Containing pillared interlayer clays : I. Preparation and structural characterisation, *J. Catal.* 97(1986) 503
- [125] J. Sterte et J. Shabtai, Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite, *Clays clay Miner.*, 35 (1987) 429.
- [126] S. Yamanaka, S. Doi, S. Sako et M. Hattori, Preparation and Properties of Clays Pillared with $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Sol Particles, *Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 161.
- [127] S. Mendioroz, F. Gonzalez, C. Pesquera, I. Benito, C. Blanco, G. Poncelet, Preparation of Thermalstable Pillared Clays, *Stud. Surf. Sc. and Cata.*, 75(1993) 1637-1640
- [128] L. Chirchi et A. Gorbel, Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H_2O_2 , *Appl. Clay Sc.*, 21(2002) 271-276
- [129] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté et J. M. Tatibouet, Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays, *Appl. Catal. B : Environ.* 27 (2000) 225
- [130] R. M. Lewis, K. C. OH, R. A. Van Santen, U. S. Patent (1985) 4 510 527.
- [131] A. De Andrés, J. Merino, J. G. Galván et E. Ruiz-Hitzky, Synthesis of pillared clays assisted by microwaves, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 641.
- [132] S. P. Katdare, V. Ramaswamy, A. V. Ramaswamy, Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2197.
- [133] R. Issaadi, Thèse de Doctorat, ENP, 2001.
- [134] L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla et A. Rinaldi, Preparation of hydroxy Al and Al Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions, *Microporous and Microporous Materials* 6 (1996) 55-63.
- [135] C. Volzone, Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs), *Microporous and Microporous Materials* 49 (2001) 197.
- [136] T. Matsuda, H. Nagashima et E. Kikuchi, Physical and catalytic properties of smectite clays pillared by alumina in disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene, *Appl. Catal.* 45 (1988) 171.
- [137] R. Hubaut, E. Payen et A. Rives, Actes du 4^{ème} colloque Franco-Maghrébin de Catalyse, Tome 1 "Cours et communications orales", (1996).
- [138] P. Aldridge, J.R. McLaughlin et C.G. Pope. Cracking of n-hexane over LaX catalysts, *J. Catal.* 30 (1973), p. 409.
- [139] L. Forni. Reaction network and kinetics of p-diethylbenzene cracking over X-faujasite molecular sieve catalysts, *J. Catal. Rev.* 8 (1973), p. 65.
- [140] M. L. Occelli et R. M. Tindwa, Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars, *Clays Clay Miner.*, 31(1983) 22-28

- [141] D. T. B. Tennakoon, W. Jones et J. M. Thomas, Characterization of clays and clay-organic systems. Cation diffusion and dehydroxylation, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 182 (1986) 3081.
- [142] A. Auroux et M.L. Occelli, Microcalorimetric Studies of the Acidity of Several Zeolites with the Offretite Structure, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 693.
- [143] D. Macqueen, B.H. Chiche, F. Fajula, A. Auroux, C. Guimon, F. Fitoussi et P. Schulz, A Multitechnique Characterization of the Acidity of Dealuminated Mazzite, *J. Catal.* 161 (1996) 587.
- [144] B. Dragoi, A. Gervasini, E. Dumitriu et A. Auroux, Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursors, *Thermochim. Acta* 420 (2004) 127.
- [145] R. Burch, Pillared Clays, *Catal. Today*, Vol. 2, Ed. Elsevier, New York, (1988).
- [146] R.M. Barrow, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic, London, (1975).
- [147] F. Bergaya, Catalytic wet peroxide (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays, *Appl. Catal. B: Environ.*, 15 (1998) 269-274.
- [148] J. Barrault, J. Tatibouët et N. Papayannakos, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3 (2000) 777-783
- [149] J. Sterte, Preparation and Properties of Large-Pore Re/Al-Pillared Montmorillonite. A Comparison of Re-Cations, *Clays Clay Miner.* 39 (1991) 167.
- [150] S. Yamanaka et M. Hattori, Iron oxide pillared clay, *Cat. Tod.*, 2 (1988) 261-270
- [151] B. Bennikous, Thèse de Magister, ENP, 1985.
- [152] M. L. Occelli, R. A. Innes, F. S. S. Hwu et J. W. Hightower, Sorption and catalysis on sodium-montmorillonite interlayered with aluminum oxide clusters, *Appl. Catal.* 14 (1985) 69.
- [153] D. E. W. Vaughan, Pillared clays - a historical perspective, *Catal. Today* 2 (1988) 187.
- [154] R. Mokaya et W. Jones, Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative-Study of Physical, Acidic, and Catalytic Properties, *J. Catal.* 135 (1995) 76.
- [155] A. Schutz, D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet et J. J. Fripiat, Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxyl-aluminum solutions, in *Proc. Inter. Clay Conf.*, Denver, (1985).
- [156] J. T. Miller et T. D. Nevitt, Isoparaffin synthesis: Hydrogenation of carbon monoxide over cadmium catalysts, *J. Cat.*, 103(1987) 512-519
- [157] S. M. Bradley et R. A. Kydd, Ga₁₃, Al₁₃, GaAl₁₂ and chromium-pillared montmorillonites: acidity and reactivity for cumene conversion, *J. Catal.* 141 (1993) 239.
- [158] E. Kikuchi, T. Matsuda, H. Fujiki et Y. Morita, Disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene over montmorillonite pillared by aluminium oxide, *Appl. Catal.* 16 (1985) 401.
- [159] R. Russi, A. Russi, O. Cira et V. Albu, Structural study of synthetic mica-montmorillonite by means of 2D MAS NMR experiments, *Prog. Catal.* 4 (1995) 31.
- [160] K. Urabe, N. Kouno, H. Sakurai et Y. Izumi, Al and Zr pillared acid-activated saponite clays: characterization and properties, *Adv. Mater.* 3 (1991) 558.

- [161] Y. F. Shen et A. N. Ko et P. Grange, Preparation and Characterization of Pillared Gallium Aluminum Clays with Enriched Pillars, *Appl. Catal.* 67(1990) 93.
- [162] W. Jones, structure and properties of pillared clays, *Catal. Today* 2 (1988) 357.
- [163] M. P. Atkins, Process for the production of olefins, *British Patent* 2 (1984).151.
- [164] J. Thuery, *Les micro-ondes et leurs effets sur la matière*, Tech et Doc, Lavoisier, Paris, 1989.
- [165] A. Loupy, *Microwaves in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [166] R. N. Gedye, F. E. Smith, K. C. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge et J. Roussel, Microwave-Assisted Polymer-Supported Combinatorial Synthesis, *Tetrah. lett.*, 27 (1986) 279-282,
- [167] R. J. Giguere, T.L. Bray, S.M. Duncan et G. Majetich, Application of commercial microwave ovens to organic synthesis, *Tetrahedron lett.*, 27 (1986) 4945-4948.
- [168] G. Roussy, J.A. Pearce, *Foundations and Industrial Applications of Microwave and radio frequency Fields*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- [169] L. Perreux, A. Loupy, Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation, *Tetra. Lett.*, 58(2002) 2155-2162
- [170] H. M. Kingston et S. J. Haswell, *Microwave Enhanced Chemistry*, Amer. Chem. Soc., Washington, 1997.
- [171] S. Caddick, Microwave assisted organic reactions, *Tetra. Lett.*, 38 (1995) 10403-10432.
- [172] C.S. Strauss et R.W. Trainor, Developments in microwave-assisted organic chemistry, *Aust. J. Chem.*, 48 (1995) 1665-1692.
- [173] J.T. Linders, J. P. Kokje, M. Overhand, T.S. Lie et L. Maat, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 107 (1988) 449-454.
- [174] R. N. Gedye, F.E. Smith et K.C. Westaway, The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens, *Can. J. chem.*, 66, 17-26, 1988.
- [175] S. Takano, A. Kijima, T. Sugihara, S. Satoh et K. Ogasawara, Racemization of (-)- Vincadifformine Using Microwave Oven, *Chem. Lett.*, (1989) 87-89.
- [176] S. Stambouli, M. Chastrette et M. Soufiaoui, Reactions de cycloaddition 4+2 sous micro-ondes des derives du glyoxal, *Tetra. lett.*, 32 (1991) 1723-1724.
- [177] A.K. Bose, M.S. Manhas, M. Ghosh, M. Shah, V.S. Raju, S.S. Bari et S.N. Newaz, Microwave-induced organic reaction enhancement chemistry. 2. Simplified techniques, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 6968-6970.
- [178] J. Berlan, P. Giboreau, S. Lefeuvre et C. Marchand, Synthèse organique sous champ micro-ondes: premier exemple d'activation spécifique en phase homogène, *Tetra. lett.*, 32 (1991) 2363-2367.
- [179] S. Bari, A. Bose, A. Chaudary, M. Manhas, V. Raju et E.W. Robb, Vinyl- β -lactams as Efficient Synthons. Eco-friendly Approaches via Microwave Assisted Reactions, *J. Chem. Educ.*, 69 (1992) 9384.
- [180] K.D. Raner, C.R. Strauss, F. Vsykoc et L. Mokbel, Stopped-flow spectrophotometric analysis of intermediates in the peroxo-dependent inactivation of cytochrome P450 by aldehydes, *J. Org. Chem.*, 58 (1993) 950-953.
- [181] G. Majetich et R. Hicks, Applications of microwave-accelerated organic synthesis: Theory and applications of microwave radiation, *Radiat. Phys. Chem.*, 45, (1995) 567-579.

- [182] B. Garrigues, C. Laporte, R. Laurent, A. Laporterie et J. Dubac, The carbonyl-Diels-Alder reaction catalyzed by bismuth (III) chloride, *Liebigs Ann.*, (1996) 739-741.
- [183] C. Laporte, A. Oussaid et B. Garrigues, reaction de Diels–Alder sous irradiation micro-onde avec le graphite comme support, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc*, 3 (2000) 321-325.
- [184] Z. Chemat, D.E. Hadj Boussaad et F. Chemat, Etude cinétique et thermodynamique de la réaction de diels-alder sous chauffage micro-ondes, *J. Nat.* 13 (2001) p. 32
- [185] C.E. Klots, Evaporative cooling, *J. Chim. Phys.*, 86 (1989) 2119-2124.
- [186] *Info Chimie Magazine*, 412 (1999) 126-127.
- [187] O. Rhode, S. Witt et I. Hardacker, Brevet International, PCT WO 9903869, (1999).
- [188] I.T. Badejo, Brevet Européen, EP0905199, (1999).
- [189] P. Coe, T. Waring et C. Mercier, Brevet International, PCT WO 9741083, 1998.
- [190] D. Semeria et M. Philippe, Brevet Européen, EP0884305, (1999).

DEUXIEME PARTIE

Partie expérimentale

La partie expérimentale englobe aussi bien les techniques de préparation et de caractérisation des catalyseurs, que les protocoles opératoires des tests catalytiques et les méthodes d'analyse des adduits formés, ainsi que les résultats, les discussions et les essais de modélisation du procédé.

Cette partie se divise en trois chapitres complémentaires. Dans le premier, nous exposons les méthodes de préparation des argiles intercalées par le polycation d'aluminium et les techniques d'analyses pour leurs caractérisations. Les catalyseurs ainsi préparés par deux méthodes de chauffage conventionnel et micro-ondes seront testés sur la réaction d'isomérisation du *m*-xylène. D'un autre côté nous étudions le procédé de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène avec un catalyseur industriel le AC-37.

Dans le second chapitre, nous essayerons de voir si l'irradiation micro-ondes présente un effet sur le déroulement de notre réaction aussi bien en temps de réaction qu'en conversion et sélectivités.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés au phénomène micro-ondes afin de comprendre s'il s'agit d'une accélération physique ou bien d'activation chimique. Nous présenterons aussi un nouveau modèle pour la prévision des réactions sous chauffage micro-ondes.

CHAPITRE I

PREPARATION DES

CATALYSEURS

ET TEST CATALYTIQUE

L'objectif de cette partie est de modifier la structure de la montmorillonite, en intercalant le polycation hydroxy-aluminique afin d'espacer le plus possible les feuillets de l'argile, augmenter leur distance basale, créer des micropores et des sites actifs pour son utilisation comme catalyseur. D'un autre côté, nous avons aussi utilisé les micro-ondes comme moyen de calcination rapide. En dernier, les catalyseurs préparés seront testés sur la réaction d'isomérisation du *m*-xylène avec des conditions opératoires différentes.

I.1. Préparation des catalyseurs d'argiles pontées

I.1.1. Purification de la bentonite

Le produit de départ étant une argile (bentonite) naturelle du gisement de Maghnia (Ouest Algérien) symbolisée par MMT.

La méthode de purification de la MMT consiste en premier lieu à débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, . . .), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Elle est symbolisée MMT-Na.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau distillée en proportions (0,4 % massique), que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Les échantillons de bentonites sont rendus homoioniques sodiques (MMT-Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

La fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à $2 \mu\text{m}$ est siphonnée par aspiration (en dessous de 10 cm de profondeur), à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons "MMT-Na" par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues sont mises dans des sacs à dialyse que nous avons fabriqué avec des membranes d'acétate de cellulose (cellophane), puis plongés dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif. Cette fraction est séchée à 40°C pendant 3-4 jours.

I.1.2. Préparation de la montmorillonite acide

La montmorillonite sodique MMT-Na est désaluminé par activation acide à l'aide d'une solution d'HCl 2 M avec un rapport massique HCl/argile environ 0,3. Les cations Na^+ sont ainsi remplacés par des cations H^+ . La suspension est ensuite lavée et centrifugée jusqu'à élimination complète des ions chlorures en excès, puis séchée à 80°C pendant 24 heures.

I.1.3. Procédure de pontage de la MMT à l' Al_{13}

La polymérisation de l'ion Al^{3+} est réalisée selon les conditions opératoires présentées et optimisées par les travaux de Lahodny et coll. [1] et Khalaf et coll. [2].

I.1.3.1. Synthèse de la solution de pontage

La procédure de synthèse du polymère hydroxy-aluminique de formule $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ noté Al_{13} consiste à titrer goutte à goutte (1,5 ml/min) une solution de chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration définie (0,5 M) par une solution de NaOH de concentration (0,22 M) avec un rapport $\text{OH}/\text{Al} = 2$, sous agitation intense. Le mélange est agité pendant 3 heures puis laissé 48 heures pour vieillissement du polymère.

I.1.3.2. Intercalation du complexe Al_{13} dans la MMT

La solution intercalante est ensuite ajoutée goutte à goutte (2,4 mL/min) à une suspension de montmorillonite MMT-Na ou MMT-H à 1 % avec un rapport Al/argile = 5 mmol/g à pH = 4,2. La suspension argileuse ainsi obtenue est filtrée sous vide, lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures (test avec $AgNO_3$) et séchée à 40°C. Ces produits sont alors par la suite calcinés.

I.1.3.3. Calcination des MMT pontées

Les MMT pontées sont calcinées par deux procédés, un four à moufle à programmation de température et un four micro-onde à programmation de température IR

* **Procédé de calcination classique** :

Tous les catalyseurs préparés à base de MMT pontée à l'aluminium, sont calcinés à 500°C pendant 5 h avec une rampe de montée en température de 2°C/minute.

* **Procédé de calcination par micro-onde** :

La calcination a été faite sous irradiation micro-ondes avec une puissance totale de 300 W pendant 10 min [3].

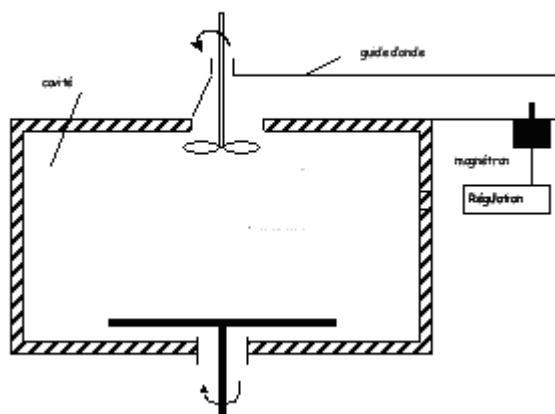


Schéma I.1 : Réacteur micro-ondes de calcination

I.2. Caractérisation des catalyseurs

Pour mieux comprendre les processus chimiques mis en jeu dans une réaction catalytique donnée, une connaissance des caractéristiques du catalyseur est nécessaire afin de suivre l'évolution des matériaux lors de leur synthèse. Ceci implique des techniques comme : l'analyse chimique par fluorescence X qui nous donne les pourcentages des éléments; la diffraction des rayons X (DRX), elle, permet de mettre en évidence les transformations structurales qu'à subit la MMT; la physisorption d'azote à 77 K qui renseigne sur la surface spécifique ; la microscopie électronique à balayage (MEB) qui montre la structure morphologique interne, la structure cristalline des échantillons ainsi que la mesure d'acidité totale de l'argile.

I.2.1. Analyse chimique

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde est une technique d'analyse élémentaire globale de choix en minéralogie. Le principe de la méthode est basé sur l'irradiation de l'échantillon par de rayonnement X primaire. L'analyse des rayons secondaires caractéristiques émis par échantillon renseigne sur la composition de ce dernier [4].

La méthode consiste à additionner à l'échantillon argileux un fondant constitué de 15 % d'oxyde de lanthane La_2O_3 et de 85 % de tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . L'ensemble subit une fusion à 1400°C pour former un verre au borate de lithium parfaitement homogène et commode à utiliser. L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence X type SRS 3400 BRUKER-AXS.

L'analyse chimique par la technique de fluorescence X, des différents échantillons permet de donner une indication sur la structure et la composition de la montmorillonite MMT sodique et les catalyseurs préparés à partir de cette MMT. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.1 :

Tableau I.1 : Composition chimique de la montmorillonite MMT sodique et les catalyseurs MMT-H-Al et MMT-Al

Composition (%poids)	MMT-Na	MMT-H-Al	MMT-Al
SiO ₂	62,5	64,56	59,89
Al ₂ O ₃	20,12	18,44	24,60
MgO	1,69	1,19	1,45
Fe ₂ O ₃	2,99	2,22	2,34
CaO	0,100	0,069	0,08
MnO	0,024	0,018	0,011
Na ₂ O	4,04	0,56	0,85
K ₂ O	0,98	0,69	0,85
TiO ₂	0,232	0,22	0,214
P ₂ O ₅	0,026	0,017	0,025
Cr ₂ O ₃	0,029	0,024	0,028
SO ₃	0,03	0,02	0,03
ZrO ₂	0,025	0,019	0,022
SrO	0,0066	0,0038	0,0062
Rb ₂ O	0,091	0,0383	0,0402
PbO	0,004	0,0033	0,0036
ZnO	0,0162	0,0146	0,0155
CuO	0,0116	0,0096	0,0102
NiO	0,0339	0,0305	0,0319
BaO	0,0674	0,0657	0,0661
PAF	7,5	12,3	9,5
SiO ₂ /Al ₂ O ₄	3,1	3,5	2,4

Les rapports SiO₂/Al₂O₃ des trois matrices sont en accord avec les données de la littérature, Duchaufour [5] admet que ce rapport varie entre 2 et 5,5.

les résultats de l'analyse chimique de la montmorillonite sodique MMT-Na, le catalyseur préparé à base de montmorillonite activée par traitement acide et pontée par l'aluminium "MMT-H-Al" et le catalyseur de montmorillonite pontée à l'aluminium "MMT-Al", présentées dans le tableau I.1 montre que l'activation de la MMT avant le pontage fait diminuer les oxydes métalliques (MgO, Fe₂O₃, CaO...) de l'ordre de 30 % comparé au second catalyseur non activé ponté à 15% seulement.

Nous constatons une augmentation de la teneur en aluminium de l'ordre de 4 % pour la MMT-Al qui vient du fait du pontage.

Nous remarquons par ailleurs que le taux en aluminium a diminué de l'ordre de 2 % pour la MMT-H-Al, cela se traduit par la modification partielle de la structure de la montmorillonite. Il faut noter que cette diminution de l'aluminium se fait à la position octaédrique et l'enlèvement de deux sites d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par un ion H^+ selon l'hypothèse de Thomas [6]. Ce qui confère le caractère acide aux argiles par activation. De plus, une nette diminution de la composition en Na_2O par rapport à l'échantillon MMT-Na est observée avec un taux de 80%, ceci montre que le sodium est facilement échangeable.

I.2.2. Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique, (C.E.C) exprimé en meq/100 gramme d'argile, est un paramètre caractéristique des argiles. Il permet d'estimer la faculté que possède un échantillon d'argile donné à fixer des espèces cationiques. La méthode utilisée pour la mesure de la C.E.C est le dosage de l'azote total, réalisé par distillation sur Bücchi selon la méthode de Kjeldahl. La totalité de l'ammonium dans les échantillons représente alors la C.E.C.

Comme l'intercalation est le résultat de l'échange cationique entre les cations interfoliaires Na^+ compensateurs de charge et le polycation métallique, précurseur des piliers, il est évident que pour des raisons d'encombrement et de taille, tout les sites échangeables ne peuvent être occupés par les piliers. La mesure du nombre de sites non échangés par les espèces polycationiques peut être une indication sur l'étendu de l'intercalation : c'est la capacité d'échange cationique C. E. C. résiduelle.

Le déplacement des cations échangeables est réalisé ici par l'acétate d'ammonium. Le dosage de l'azote total est réalisé par distillation au Bücchi selon la méthode de Kjeldahl [7]. La totalité de l'ammonium dans les échantillons représente alors la C.E.C. Le tableau I.2 résume les résultats de la C.E.C de la montmorillonite sodique MMT-Na et des C.E.C résiduelles de la montmorillonite pontée à l'aluminium MMT-Al et celle activée par traitement acide puis pontée à l'aluminium MMT-H-Al.

Tableau I.2 : C.E.C résiduelle des MMT-Na, MMT-AI et MMT-H-AI

échantillon	C.E.C résiduelle (meq/100g)
MNa	96
MMT-AI	34
MMT-H-AI	21

La fraction d'échange non compensée par les piliers se situe autour de 35% pour la MMT-AI et 21% pour la MMT-H-AI. Par cette mesure, nous montrons que l'activation de la montmorillonite avant l'intercalation a pour conséquence la diminution de la C.E.C. résiduelle de l'argile lors du traitement acide. L'adsorption irréversible, par échange cationique, des polycations métalliques est confirmée à travers les résultats de la CEC obtenus sur chaque matrice de MMT.

I.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espaces entre les feuillets des argiles. Elle permet également d'identifier les différentes phases cristallines qui peuvent être présentes sur un échantillon donné pour obtenir son identité minéralogique.

L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'interdistance réticulaire "d" d'un cristal ou des feuillets d'argiles et l'angle d'incidence du faisceau de rayon X de longueur λ qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

λ : Longueur d'onde de la source

d : Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin

θ : Angle entre le faisceau incident et le réseau de plans

n : Ordre de diffraction

L'appareil utilisé est un diffractomètre PW 1800 Philips doté d'une anticathode en cuivre et d'un filtre en nickel utilisant une raie $K\alpha$ de cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), la plage 2θ balayée va de 2 à 10°

La technique de préparation des échantillons est la méthode des agrégats orientés. Elle consiste à déposer quelques gouttes de suspension argileuse sur une lame porte objet en verre. On laisse évaporer cette solution pendant 24 heures, à température ambiante. Ainsi, les feuillets de la montmorillonite (sodique ou pontée) sédimentent préférentiellement

suivant leurs faces 001. Nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

Les diffractogrammes obtenus pour les deux catalyseurs MMT-H-AI et MMT-AI sont représentés par les figures I.1, I.2 en fonction du mode de calcination classique dans un four à moufle et dans un four à micro-ondes. Le tableau I.3 résume les valeurs des distances interfoliaires de ces échantillons.

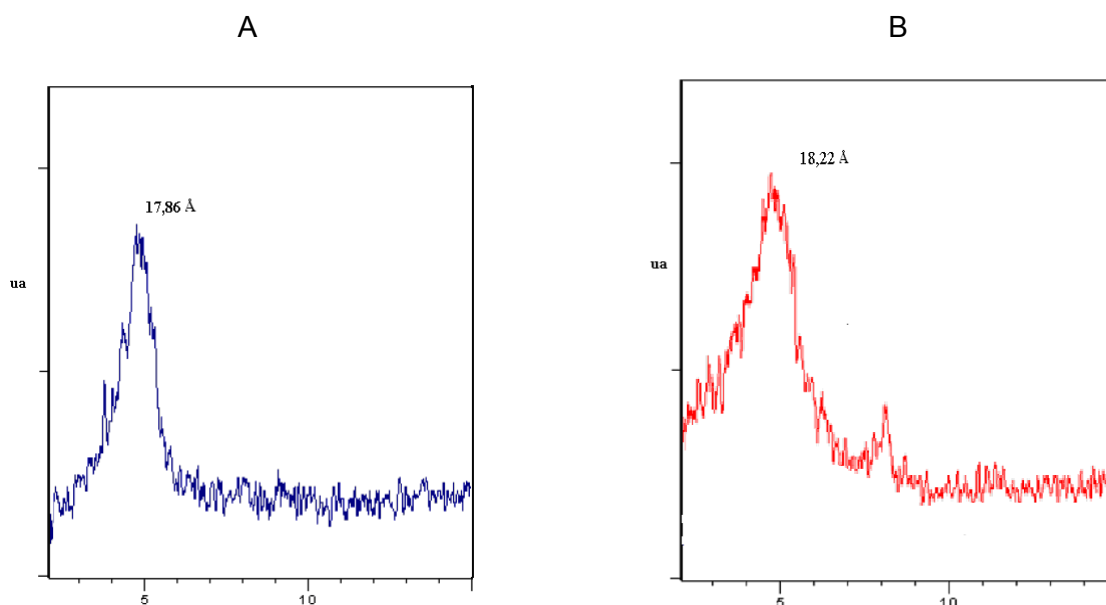


Figure I.1 : Spectre de diffraction X pour la matrice calcinée par chauffage classique

A : MMT-AI

B : MMT-H-AI

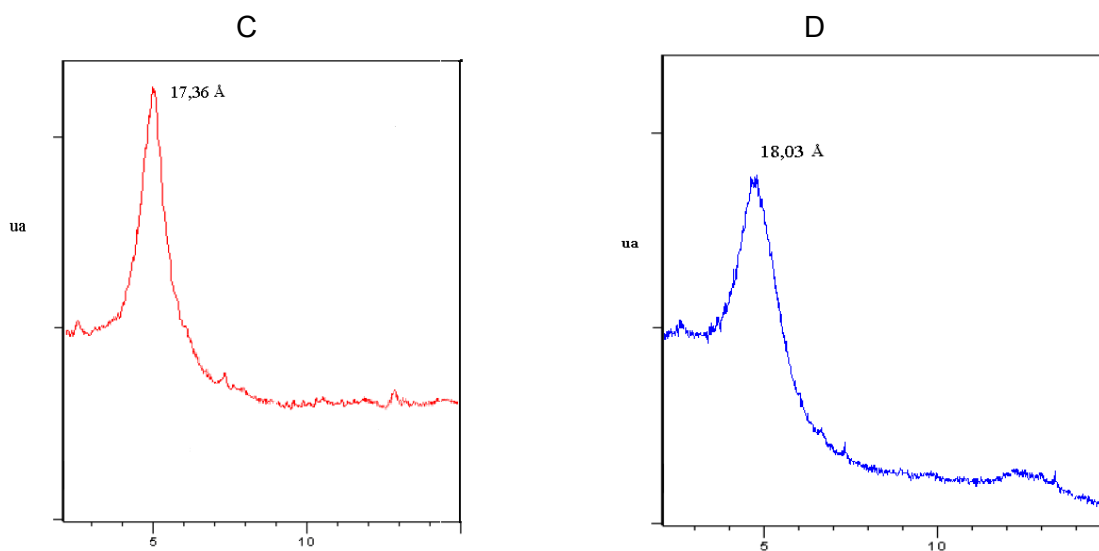


Figure I.2 : Spectre de diffraction X pour la matrice calcinée par chauffage micro-ondes

C: MMT-AI

D: MMT-H-AI

Tableau I.3 : Evaluation de la distance réticulaire en fonction du mode de calcination

Catalyseurs	distance réticulaire d_{001} (Å)
MMT-Al (classique)	17,86
MMT-H-Al (classique)	18,22
MMT-Al (microondes)	17,36
MMT-H-Al (microondes)	18,03

Les échantillons synthétisés développent des ouvertures de feuillets dont les valeurs se situent dans un domaine souvent rencontré dans les solides microporeux et qui varient de 16-19 Å ce qui conduit à une hauteur des piliers de l'ordre de 6,5 à 9,5 Å. Rappelons que la montmorillonite de Maghnia une fois purifiée et séchée, présente une distance réticulaire entre 12,6-13 Å [9, 10]. Lorsqu'elle est calcinée jusqu'à 500°C, cette distance diminue à 9,7 Å. Cette valeur correspond à l'épaisseur du feuillet 2 :1 [11]

Dans le cas de l'intercalation par l'aluminium, l'expansion des feuillets de l'argile est de l'ordre de 8 Å lorsque l'échantillon est calciné par la méthode classique ou par micro-ondes à 500°C. Cette hauteur correspond approximativement à l'épaisseur du polycation d'aluminium contenant 13 atomes et de formule $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [12]. Nous expliquons ce phénomène de la manière suivante : l'intercalation de gros piliers d'oxydes métalliques entre les feuillets de l'argile est réalisée grâce à leur adsorption par échange cationique vis-à-vis de l'argile purifiée (MMT-Na) pour laquelle elle manifeste le maximum de sélectivité.

La diminution de cette distance interfoliaire après calcination résulte de la contraction des piliers durant leur transformation en oxyde et c'est le mode chauffage micro-ondes qui a pu donner une plus grande différence de contraction des piliers.

Le fait que la calcination par micro-ondes se produit de l'intérieur vers l'extérieur de la matrice. Le polycation Al_{13} se transforme sous forme de pilier d'oxyde métallique et se contracte par la suite avec la disparition de l'eau entre les feuillets.

C'est vrai que l'échantillon intercalé à l'aluminium présente une distance basale de l'ordre de 17,8 Å comparable aux références. Cette distance est encore plus grande et elle est augmentée de l'ordre de 0,5 Å pour nos échantillons lorsque la montmorillonite de départ subit une activation par un acide avant l'intercalation.

Toutefois les spectres DRX montrent une légère diminution de la distance basale ainsi qu'une asymétrie et une atténuation de l'intensité de la raie principale (001). Ainsi, aux hautes températures ($T > 500\text{ °C}$), le pilier n'est affecté que par certaines modifications liées essentiellement à la déshydroxylation. Il semblerait, en effet, que le coeur du polycation ne subit apparemment pas de modifications structurales mais l'arrangement atomique dans la couverture métallique se transforme considérablement [13].

I.2.4. Mesures texturales (Méthode BET)

La connaissance des propriétés texturales d'un catalyseur a, dans la pratique, une grande importance car la taille des particules et leur porosité ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites catalytiques.

Cette technique est basée sur la physisorption de molécules de gaz de taille connue sur un échantillon de surface inconnue. La quantité de gaz adsorbée est fonction de la nature du gaz, de la pression du gaz et de la température à laquelle se fait l'adsorption.

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (**Brunauer, Emmett et Teller**) à partir de l'isotherme d'adsorption. Les volumes poreux et la taille des pores ont été calculés par la méthode BJH (**Barret, Jouner et Halenda**) à partir de l'isotherme de désorption. Les mesures des surfaces spécifiques et de la porosité ont été réalisées dans un appareil automatique de type **Micromeritics ASAP 2000**.

En pratique l'échantillon de 100 mg est préalablement dégazé à 250°C pendant une durée de 5 heures afin de désorber autant de gaz qui seraient adsorbés dans l'argile. Une fois ce prétraitement effectué, on réalise l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition, soit 77 K.

Les mesures ont concerné les matériaux suivants:

- * MMT –Al (CV)
- * MMT-H-Al (CV)
- * MMT –Al (MW)
- * MMT-H-Al (MW)

Le tableau I.4 regroupe les surfaces spécifiques et les volumes des pores des différentes matrices de catalyseurs préparés par les deux modes de chauffage.

Tableau I.4 : Propriétés texturales des échantillons de montmorillonite pontée calcinées par chauffage classique et par chauffage micro-ondes

Catalyseurs	d_{001} (Å)	Surface Spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Volume des pores (cm^3/g)	
			V_{total}	$V_{micropore}$
MMT-Al (classique)	17,86	220	0,153	0,088
MMT-H-Al (classique)	18,22	245	0,175	0,066
MMT-Al (microondes)	17,36	260	0,183	0,093
MMT-H-Al (microondes)	18,03	270	0,189	0,082

Les mesures texturales de ces quatre matrices montrent que le pontage de la montmorillonite par les polycations métalliques crée un réseau microporeux très important. Comparées aux surfaces spécifiques des produits de départ (montmorillonite sodique) qui est de l'ordre de $80 m^2/g$ [14]. Ceci entraîne, en effet, une ouverture de pores et une grande évolution de la surface spécifique dépassant les $200 m^2.g^{-1}$ même après calcination à une température élevée. Ces résultats indiquent, par là, la réalité de l'insertion, en parfait accord avec les résultats obtenus avec la DRX.

Cependant, des études effectuées sur les argiles à piliers d'aluminium [2] ont montré que ces solides microporeux soumis à des traitements thermiques (calcination à $500 ^\circ C$) sous différentes atmosphères (air, vide ou argon) conservent leur porosité puisque les surfaces spécifiques demeurent supérieures à $200 m^2.g^{-1}$. A ce stade, il est bon de signaler que la stabilité thermique de ces matériaux microporeux est confirmée, une fois de plus, par les mesures texturales (Tableau I.4) puisque les surfaces BET sont comprises entre 220 et $270 m^2.g^{-1}$ et les distances basales des montmorillonites pontées préparées se situent entre 17-18 Å.

L'échantillon ponté à l'aluminium est préparé à partir de la montmorillonite acide MMT-H présente une microporosité plus faible que celui préparé à partir de la montmorillonite sodique (MMT). De ce fait la mésoporosité sur cet échantillon est plus importante. On en conclut que l'activation acide avant intercalation, peut engendrer la formation supplémentaire de mésopores sur l'échantillon ponté et qui se traduit par une

surface spécifique et un volume poreux plus grands. C'est la même constatation pour les deux modes de calcinations.

L'effet thermique des micro-ondes est constaté dans le fait que les valeurs des mesures texturales sont plus importantes, donc une meilleure qualité de pontage avec un gain en temps de calcination de 24 fois.

Les zéolithes HY et ZSM-5 ont des tailles des micropores respectivement de 7,4 Å et 5,6 Å [15]. Dans notre cas on trouve à partir du modèle de Horvath-Kawazoe, 5,8 Å et 6,6 Å respectivement pour la MMT-Al et la MMT-H-Al.

Les diamètres moyens des pores obtenus à partir de ce modèle peuvent être comparés aux distances interfoliaires obtenues par la DRX après soustraction de l'épaisseur du feuillet de la montmorillonite qui est de 9,6 Å (6,4 Å pour la MMT-Al et 7,1 Å pour la MMT-H-Al).

Nous pouvons prétendre que nos matrices de MMT sont des structures microporeuses se plaçant entre les zéolithes à large pores et les zéolithes à moyens pores. Les deux techniques conduisent pratiquement aux mêmes valeurs de la taille moyenne des micropores. Sachant que le modèle de Horvath-Kawazoe mesure l'accessibilité au micropore : elle peut être perpendiculaire aux feuillets mais aussi perpendiculaire aux piliers. Ceci suggère que dans le cas du pontage par l'aluminium, la distribution des piliers est régulièrement répartie entre les feuillets de l'argile.

I.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier type Nicolet . Le domaine exploré s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} .

Les échantillons sont d'abord séchés à 110°C puis conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

Le spectres IR-TF des argiles naturelles et pontées (Figure I.3) montrent que le précurseur a un fort effet hydrophile prouvé par la bande d'absorption large située entre 1800 et 3200 cm^{-1} , alors que les supports modifiés ont un fort effet hydrophobe puisque cette bande n'apparaît plus sur les spectres.

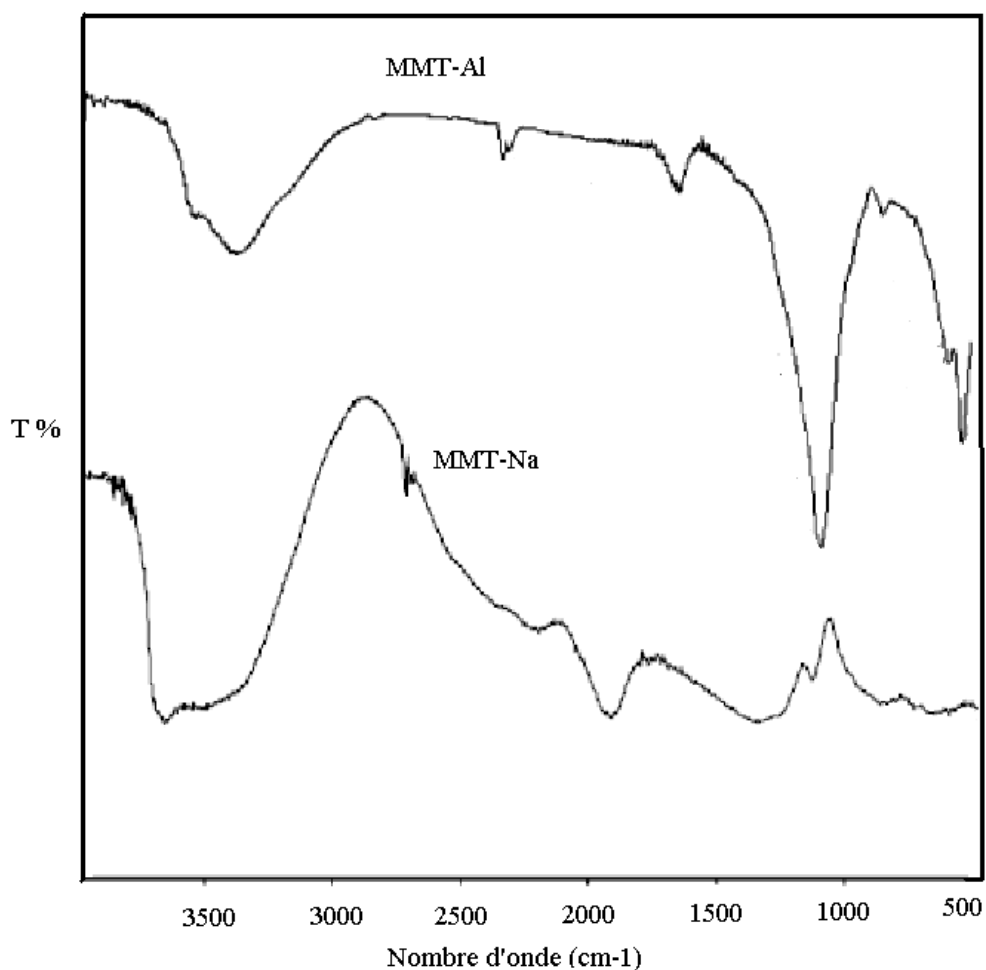


Figure I.3 : Spectre IR- TF des catalyseurs MMT et MMT-AI

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme [16] suit :

Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ et $3200-3800\text{ cm}^{-1}$

- la bande qui s'étale entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

- la bande située dans l'intervalle $3200-3800\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense et des épaulements à 625 et 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à $1\text{ Al} + 1\text{ Mg}$ (3640 cm^{-1}) soit à 2 Al (3620 cm^{-1}).

- les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1}
- la bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O :

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1040 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (MMT), elle est située vers 1030 cm^{-1} entre 1115 et 1020 cm^{-1}
- les bandes situées à 525 , 468 et 425 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons $SiOAl^{\text{VI}}$, $SiOMg^{\text{VI}}$ et Si-O-Fe.

Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe) :

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm^{-1} et 560 cm^{-1} .

I.2.6. Microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet d'accéder à la dimension des cristallites des argiles. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips type XL-30.

Les photographies obtenues à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (Images 1 et 2) montrent une image de la morphologie de la structure en feuillets de ces argiles. L'analyse permet de mettre en évidence la présence des polycations métalliques mais pas de bien les distinguer. Nous constatons de agrégats distribués au hasard. Il n'y a pas de porosité apparente même à très fort agrandissement. Cependant, il est important de noter que les faibles pressions nécessitées par la technique MEB peuvent modifier quelque peu la morphologie du matériel (perte de l'eau de structure).

L'image N°2 montre un vide noir plus important que l'image N°1, cela est dû probablement à l'effet de l'activation par l'acide de la montmorillonite avant pontage, qui a permis une désalumination des quelques réseaux internes structuraux d'aluminium.

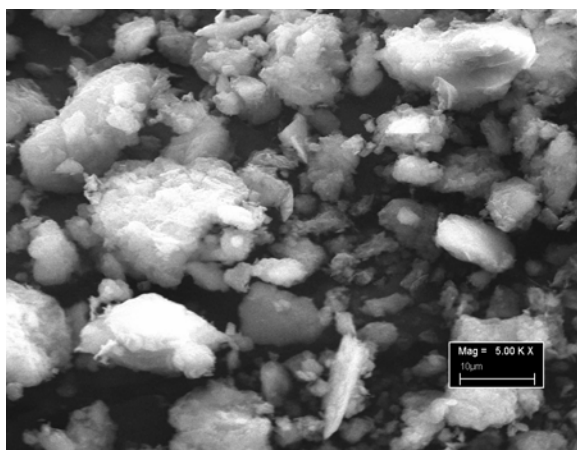


Image du M.E.B. N°1 : MMT-AI

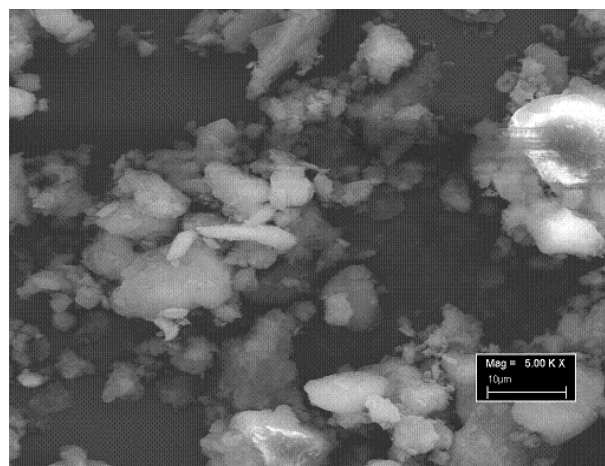


Image M.E.B. N°2 : MMT-H-AI

I.2.7. Mesure de l'acidité des catalyseurs à base de montmorillonite

Pontée d'Al

Les résultats expérimentaux de l'acidité de surface et du potentiel électrocinétique des différentes suspensions d'argile pontée à l'aluminium étudiées dans la référence [17] présentent un comportement qui se démarque lors du calcul du potentiel zéta dans toute la gamme du pH étudiée. En fait, la valeur du potentiel zéta demeure toujours positive mais diminue néanmoins de +18 à +6 mV avec l'augmentation du pH. Cette valeur positive confère à la matrice d'argile pontée à l'aluminium une bonne acidité de surface. Pour une éventuelle application en catalyse hétérogène

Dans le cadre de l'étude de l'acidité de surface des différentes matrices de nos argiles pontées, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'acidité totale. Nous avons utilisés pour cela la méthode basée sur le calcul de l'indice d'acidité " I_A " qui consiste à déterminer le taux total de sites acides des deux types (Lewis et Brönsted) par unité de masse (g) de la matrice. Elle fait appel à l'affinité de ces sites acides à réagir avec le n-butylamine et l'excès de base est dosé par l'acide perchlorique (HClO_4).

En pratique, nous mettons dans un tube à essai 0,1g du solide auquel nous ajoutons 5 ml de n-butylamine 0,1N préparé dans du benzène. Le tube est fermé hermétiquement et porté à l'agitation pendant 8 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base. Le mélange est ensuite transvasé dans un erlenmeyer de 5 ml de butanol et quelques gouttes de méthyle orange. La titration par HClO_4 1N préparé dans le butanol est

faite à l'aide d'une microburette. Le volume de HClO_4 au virage (de l'orange vers le rouge) permettra de calculer l'indice d'acidité par la formule suivante : $I_A = (N_1V_1 - N_2V_2) / m$

Avec : I_A : Indice d'acidité (milliéquivalent gramme de n-butylamine par gramme de solide)
(mmoles de sites acides par gramme du solide)

N_1, V_1 : normalité et volume de n-butylamine ($N_1= 0,1\text{N}$ et $V_1= 5\text{ ml}$)

N_2, V_2 : normalité et volume de HClO_4 ($N_2= 1\text{N}$ et V_2 en ml)

m : masse du solide en gramme ($m = 0,1\text{g}$)

Les indices d'acidités des différentes matrices sont rapportés dans le tableau I.5

Tableau I.4 : Les indices d'acidités des différents catalyseurs préparés par chauffage classique et microondes

Catalyseurs	MMT-AI (classique)	MMT-H-AI (classique)	MMT-AI (microondes)	MMT-H-AI (microondes)
Indice d'acidité : I_A (meq/g)	2,76	3,02	2,85	3,16

Ces indices représentent le nombre de milliéquivalents grammes de n-butylamine adsorbés sur la surface du solide par unité de masse (g) de montmorillonite pontée. Le réactif étant une monobase le méq est alors égal à 1 mmole. Donc ces résultats expriment en fait, le nombre de millimoles de n-butylamine qui ont réagi avec le solide par unité de masse de montmorillonite pontée. Rappelons que le n-butylamine [$\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH}_2$] utilisé, réagit avec les deux types de sites acides (Brönsted et Lewis) par le doublet non liant de l'azote. Pour les quatre matrices, ils présentent des taux d'acidité voisins. Nous notons que le catalyseur prétraité avec l'acide chlorhydrique avant pontage à l'aluminium présente un indice plus important. D'une façon générale, cette acidité provient essentiellement de la libération de protons par dissociation d'eau résiduelle et par formation des piliers d'oxydes à partir des polymères hydroxy aluminiques interfoliaires par activation thermique.

L'évaluation de l'acidité d'un des quatre catalyseurs le MMT-H-AI (microonde) est aussi vérifié par la réaction de déshydratation de l'isopropanol utilisé comme réaction test. D'ailleurs cette réaction est favorisée lorsqu'il y a présence de sites acides actifs. La conversion de l'isopropanol en propène indique que la surface du catalyseur présente des propriétés acides et en acétone si la surface du catalyseur est réductible.

Cette étude a été réalisée dans un microréacteur à lit fixe contenant 100 mg de catalyseur et faisant varier la température de réaction entre 150 à 400°C. L'isopropanol est entraîné par l'azote avec un débit total de 16,67 ml/min. Le montage est couplé à un chromatographe en phase gazeuse, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Le tableau I.6 rapporte les résultats des sélectivités de la réaction de déshydratation de l'isopropanol catalysée par le MMT-H-Al (micro-ondes)

Tableau I.6 : résultats de la conversion de l'isopropanol par le MMT-H-Al (micro-ondes)

Temps de réaction (min)	Sélectivité en propène (%)	Sélectivité en acétone (%)
1	81,4	/
15	99,9	0,1
30	99,9	0,1
45	100	0,0
60	100	0,0
75	100	0,0
105	99,9	0,1
120	99,8	0,2
150	100	0,0
210	100	0,0
255	99,9	0,1
300	99,9	0,1

La conversion de l'isopropanol fournit du propène à 99,9 % donc la réaction est catalysée par une matrice acide. L'échantillon sélectionné présente une très faible sélectivité en acétone et est donc très peu réductible.

Les résultats de ces études confirment l'acidité des catalyseurs à base de montmorillonite pontée par l'aluminium.

I.3. Performances catalytiques de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène avec les catalyseurs d'argiles pontées

I.3.1. Dispositif catalytique

Le schéma du montage classique du test catalytique est représenté ci-dessous. Le réacteur est un tube en verre de pyrex à lit fixe tubulaire et fonctionnant en mode isotherme et isobare comportant dans sa partie centrale un verre fritté destiné à supporter le catalyseur.

L'hydrocarbure (*m*-xylène) est entraîné par le gaz vecteur N₂ vers le réacteur. Le débit est réglé par le débitmètre à bulle de savon. En sortie, les produits sont récupérés et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

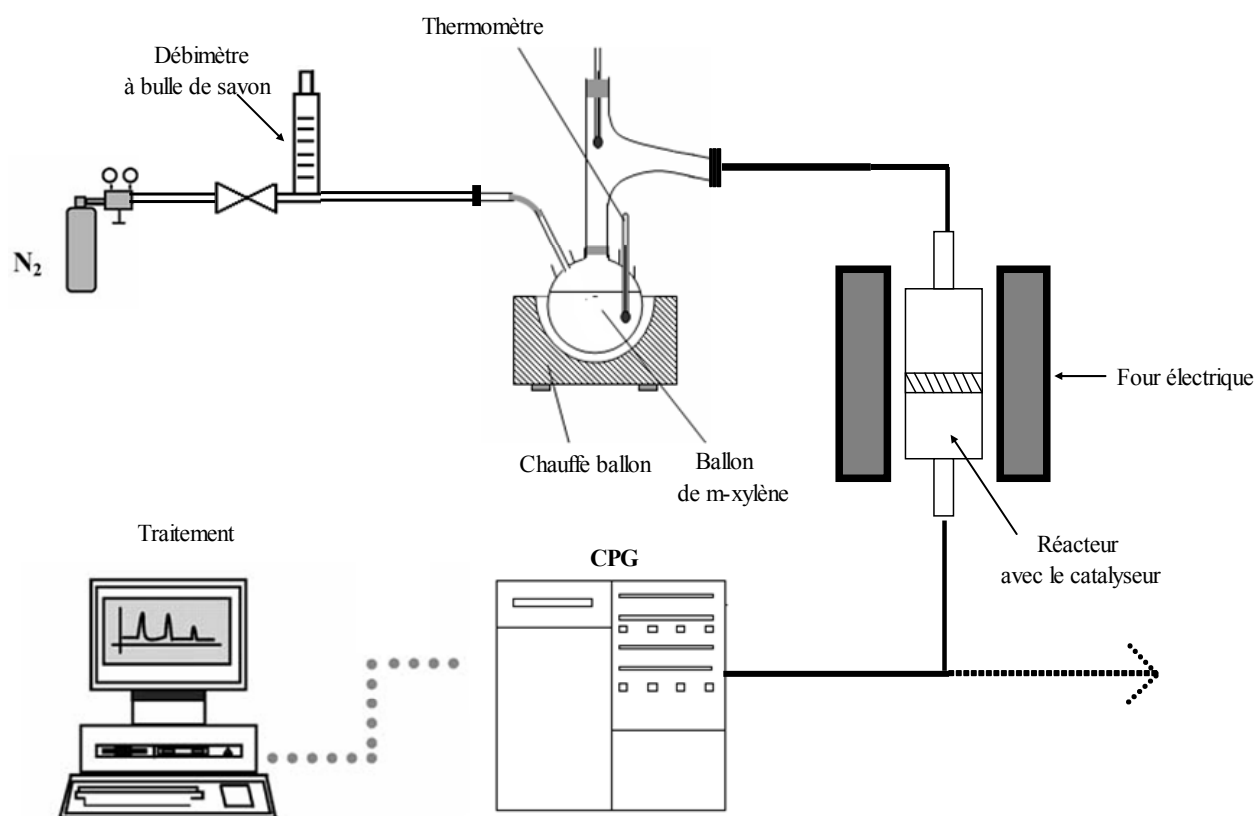


Schéma du montage du test catalytique dans un four classique

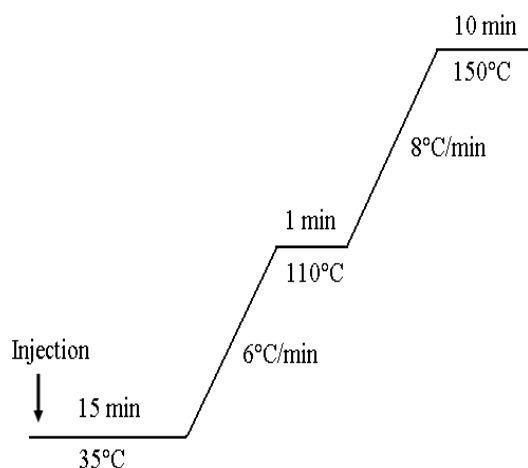
I.3.2. Analyse chromatographique

L'analyse des produits de transformation des hydrocarbures aromatiques est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un CPG Shimadzu

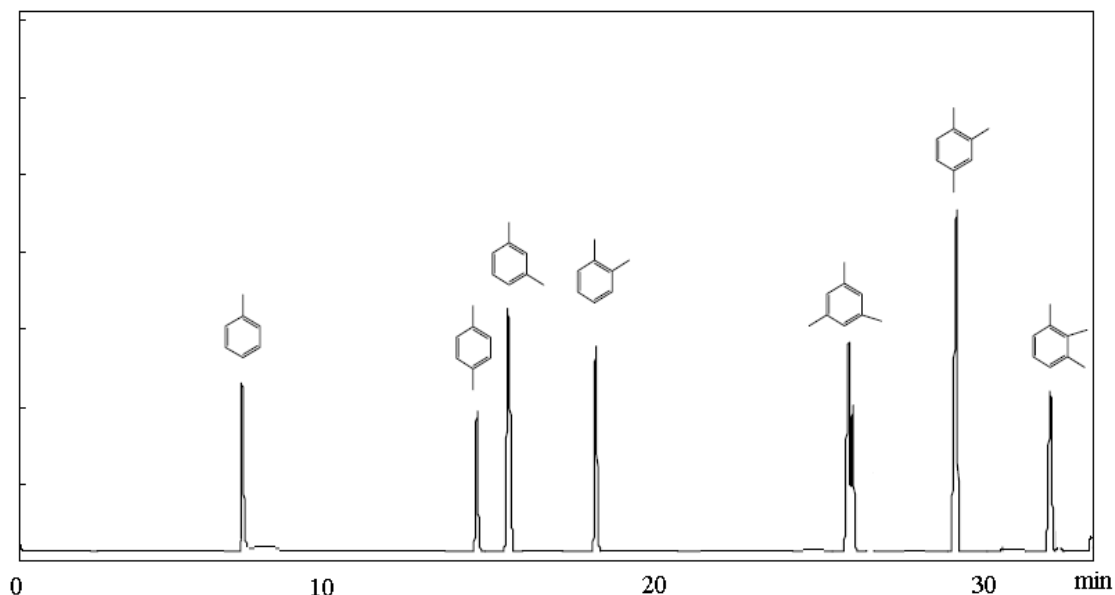
type GC 17A, muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire SE 30 de 25 m de longueur et de 0,25 mm de diamètre intérieur.

La séparation des produits de la réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

- Température de l'injecteur : 200°C
- Température du détecteur : 200°C
- Débit d'azote est de 10 ml/min avec une programmation de pression de 40 KPa à 60 KPa , le pas d'augmentation est de 1 KPa
- Programmation de température du four :



Le chromatogramme type des produits de transformations du *m*-xylène est reporté ci-dessous :



I.3.3. Conditions opératoires

Les réactions de transformation du *m*-xylène ont été étudiées dans des conditions de catalyseurs frais. Toutes ces études ont été réalisées dans l'intervalle de température 250-450°C à pression atmosphérique. Avant réaction, les différents catalyseurs sont

prétraités " in situ " sous azote à 450°C pendant 3 h. Le débit d'azote est régulé par le débitmètre à bulle de savon. La masse de catalyseur est de 500 mg, masse choisie pour couvrir le support du verre de fritté. Le test catalytique est réalisé à une température et un débit gazeux stabilisés.

Tableau I.7 : Constantes physico-chimiques des réactifs utilisés

Molécules	M (g/mol)	Téb (°C)	T _F (°C)	Densité (g/cm ³)
Toluène	92,25	1106,6	-95	0,8669
<i>p</i> -xylène	106,7	138,3	13,3	0,8611
<i>m</i> -xylène	106,7	139,1	-47,9	0,8642
<i>o</i> -xylène	106,7	144,4	-25,2	0,8802
1, 2, 4 TMB	120,20	169,3	-43,8	0,8758
1, 3, 5 TMB	120,20	164,7	-44,7	0,8652
1, 2, 3 TMB	120,20	176,1	-25,4	0,8944

Le réactif *m*-xylène est un produit Merck (99,8%).

Tous les composés, réactifs et produits supposés, ont été injectés sous forme de mélanges étalons, en chromatographie avant réaction. Ils ont pu ainsi être formellement identifiés et quantifiés pour chaque échantillon analysé.

Les tests catalytiques ont été conduits en variant deux paramètres qui sont la **température** et la **vitesse spatiale** (VVH).

- **La vitesse spatiale** est définie comme le débit volumique de la charge symbolisé F envoyée dans le réacteur par unité de volume du lit catalytique symbolisée V.

$$VVH = F/V$$

avec : F : flux passant sur le catalyseur (ml/h)

V : Volume du catalyseur (ml)

Le temps de contact apparent réactif/catalyseur est défini comme l'inverse de la vitesse spatiale, et s'exprimé en heure.

$$\tau = 1/VVH \text{ (h)}$$

I.3.4. Effet de la température sur la réaction d'isomérisation

La figure I.4 montre l'effet de la variation de la température sur le taux de conversion globale de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène pour les quatre catalyseurs préparés pour une vitesse spatiale fixée préalablement à 2 h⁻¹.

Les taux de conversions augmentent avec l'augmentation de la température pour les quatre catalyseurs préparés conventionnellement ou par micro-ondes. Un seuil de conversion est atteint aux alentours de 350°C. Cette température sera prise en compte comme température de travail pour le reste de l'étude.

On constate une amélioration de la conversion vis-à-vis du catalyseur préparé par traitement micro-onde et par traitement acide.

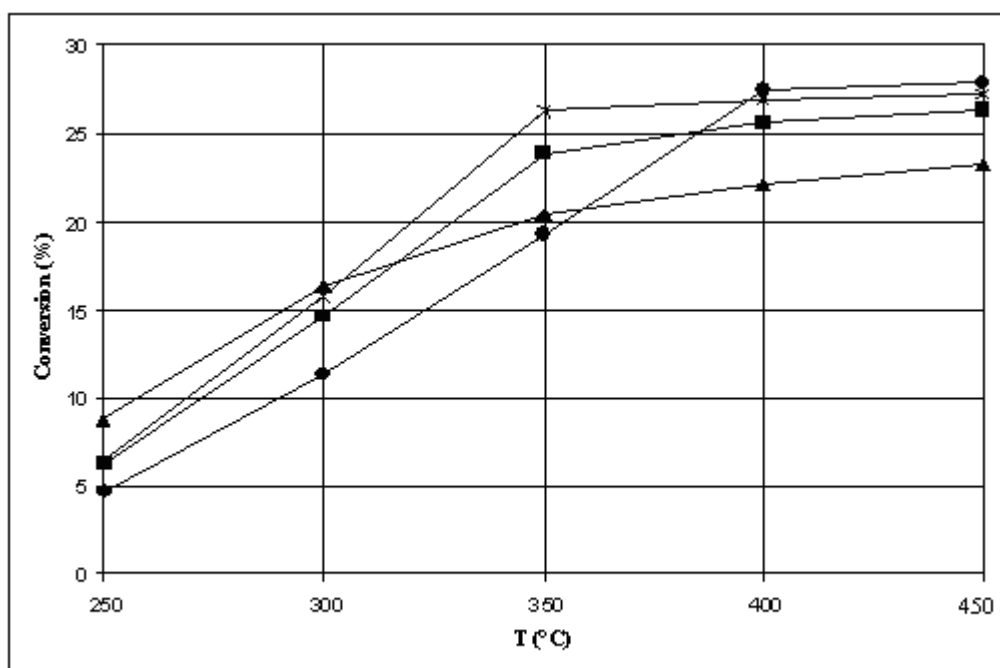


Figure I.4 : Effet de la température de réaction sur le taux de conversion de réaction d'isomérisation des xylènes

● MMT-AI (cv) ■ MMT-AI (MW) ▲ MMT-H-AI (cv) * MMT-H-AI (MW)

Concernant l'effet de la température sur les rendements des produits de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène, ils augmentent avec l'augmentation de la température et surtout pour l'isomère para comme le montre la figure I.5.

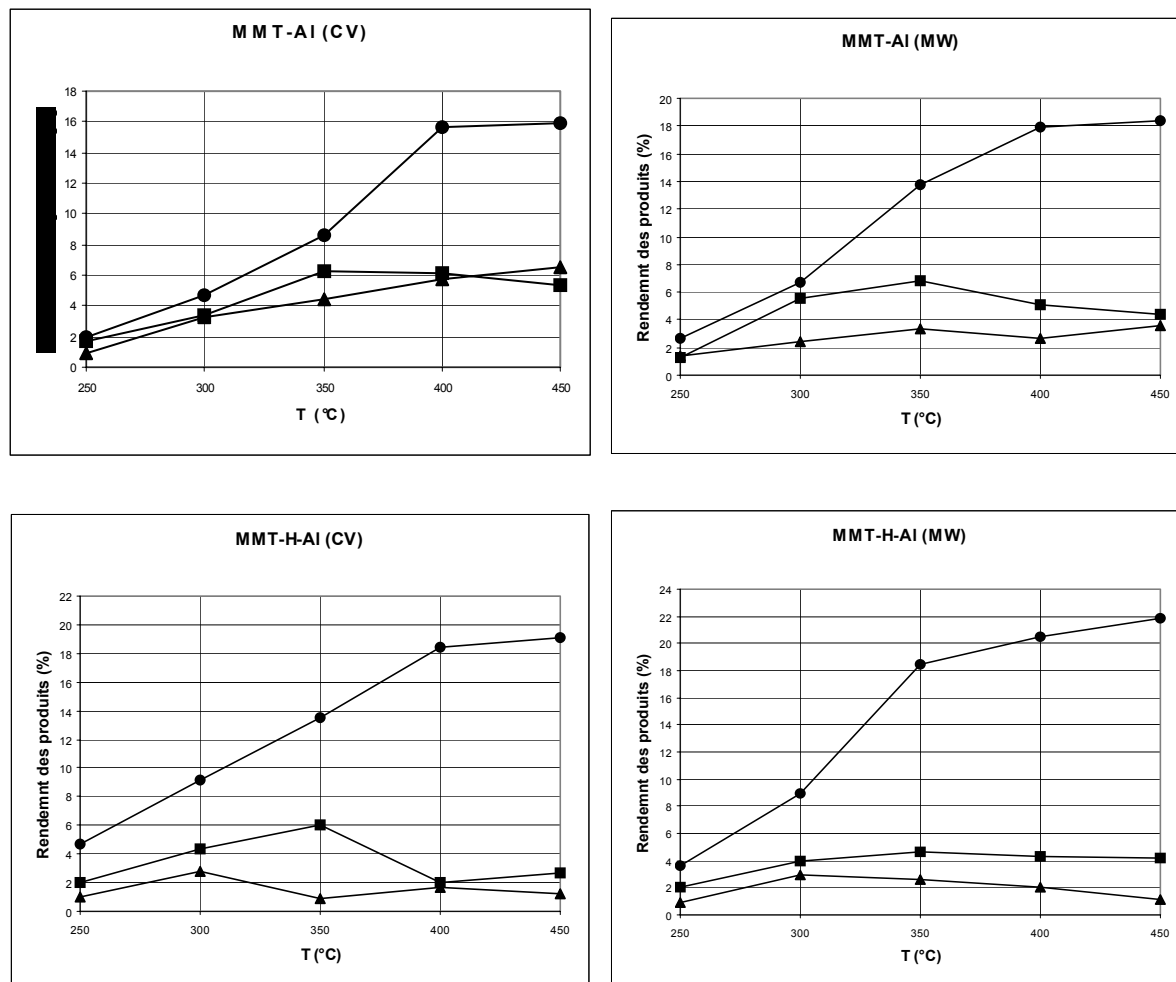


Figure I.5 : Effet de la température sur les rendements des produits de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène

● *p*-xylène ■ *o*-xylène ▲ (T+TBM)

L'évolution de la sélectivité des produits de la réaction en fonction du taux de conversion représentée sur la figure I.6 pour les différents catalyseurs permet de faire une approche très intéressante dans la mesure où elle nous conduit à définir par extrapolation à conversion nulle, la distribution initiale en produits de la réaction à 350°C. A partir d'une conversion de 15 %, le taux en para xylène augmente alors que les taux en ortho xylène et toluène et triméthylbenzènes diminuent.

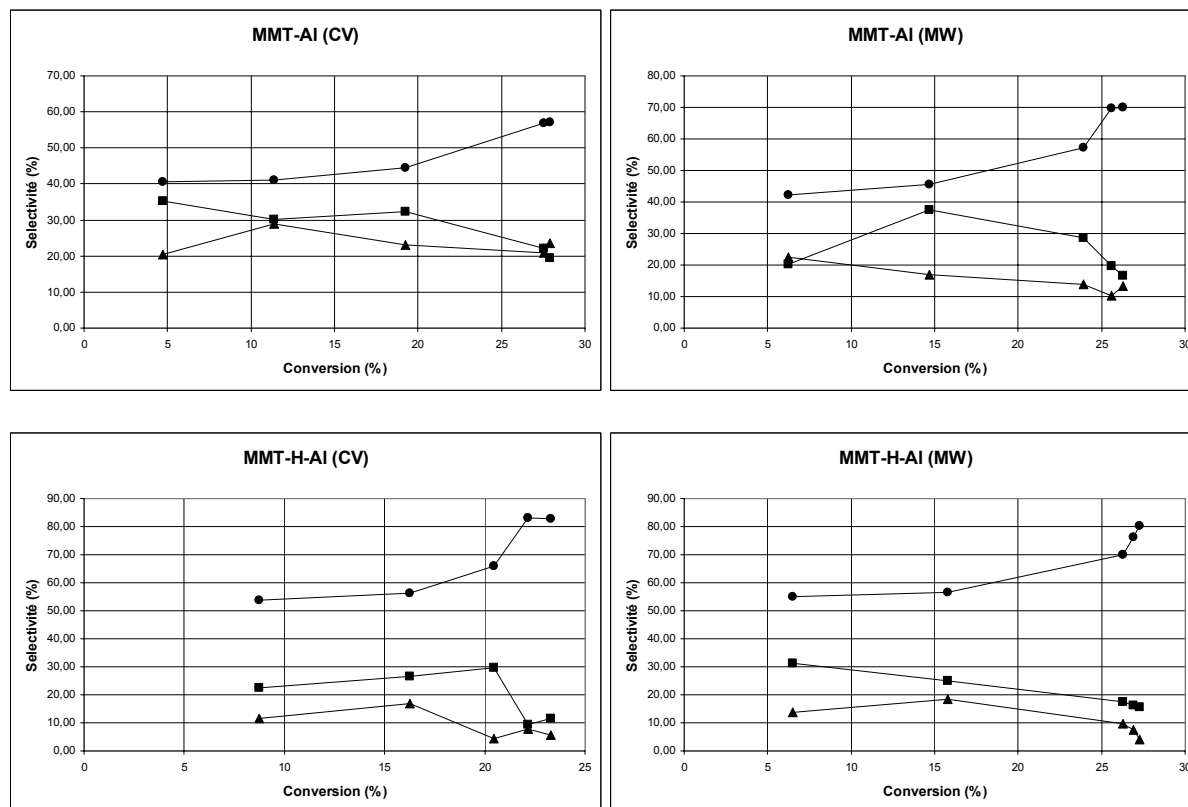


Figure I.6 : Sélectivités en fonction de la conversion à 350°C

● *p*-xylène ■ *o*-xylène ▲ (T+TBM)

Le tableau I.8 montre les produits obtenus lors de la transformation du *m*-xylène. Les produits obtenus sont principalement du *p*-xylène et l'*o*-xylène ainsi que le toluène et les isomères du triméthylbenzène. Nous avons distingué que les taux de conversion, même à différents températures, sont comparables, mais, nous notons des rendements en *p*-xylène plus élevés pour les MMT activés.

La présence du toluène et des triméthylbenzènes, même en petite quantité dans le produit, indique qu'en plus de la réaction d'isomérisation, il y a eu réaction de dismutation. Cette dernière exige des conditions de réaction plus sévères, une très forte acidité et une plus haute température pour avoir des rendements plus élevés [18], alors que, l'isomérisation exige une acidité modérée [19].

Les faibles valeurs des pourcentages des produits de dismutation confirment la porosité des montmorillonites intercalées à l'aluminium sodique et activé pour les deux modes de calcination. Elle est suffisamment large pour permettre la formation des intermédiaires encombrés des réactions de dismutation comme les zéolithes à large pores (faujacite Y).

Toutefois, la réaction de dismutation du *m*-xylène qui conduit à la formation du toluène et de triméthylbenzènes de taille plus importante et vont donc nécessiter plus d'espace autour du site actif [20].

Le rapport p/o ne dépend pas de la force des sites acides de la matrice de montmorillonite modifiée. Il fournit des informations concernant le chemin de diffusion des produits. Ce chemin dépend de la porosité du catalyseur.

De manière générale, la valeur du rapport p/o permet de faire la distinction entre les zéolithes à larges pores et les zéolithes à tailles de pores intermédiaires.

Dans notre cas les valeurs du rapport p/o sont entre ces deux types de zéolithes. Nous distinguons des valeurs du rapport p/o plus élevées pour les MMT activés par rapport aux MMT non activés pour les deux modes de chauffage. Cependant, les valeurs du rapport p/o sont comparables à celle trouvées par Laforge et coll. en 2004 avec les zéolithes à larges pores "MCM-22", ce qui confirme notre supposition que les matrices d'argiles pontées ressemblent aux zéolithes à larges pores.

La réaction de transformation du *m*-xylène est devenue une réaction modèle pour la caractérisation des structures microporeuses comme les zéolithes. Dans la même logique, nous avons choisi d'utiliser cette réaction dans la caractérisation des argiles pontées, afin de vérifier leur efficacité dans la catalyse hétérogène.

Tableau I.8 : Isomérisation du méta xylène par les différentes argiles pontées

Température (°C)	Matrice	Conversion (%)	R _p (%)	R _o (%)	R _{T+TMB} (%)	S _p (%)	S _o (%)	S _{T+TMB} (%)	I (%)	D (%)	p/o	D/I
250	MMT-AI (CV)	4,72	1,92	1,66	0,96	40,68	35,17	20,34	75,85	20,34	1,16	0,27
	MMTH-AI (CV)	8,76	4,7	1,96	1,02	53,65	22,37	11,64	76,03	11,64	2,40	0,15
	MMT-AI (MW)	6,24	2,64	1,26	1,4	42,31	20,19	22,44	62,50	22,44	2,10	0,36
	MMTH-AI (MW)	6,52	3,58	2,04	0,9	54,91	31,29	13,80	86,20	13,80	1,75	0,16
300	MMT-AI (CV)	11,38	4,68	3,42	3,28	41,12	30,05	28,82	71,18	28,82	1,37	0,40
	MMTH-AI (CV)	16,26	9,16	4,34	2,76	56,33	26,69	16,97	83,03	16,97	2,11	0,20
	MMT-AI (MW)	14,68	6,7	5,5	2,48	45,64	37,47	16,89	83,11	16,89	1,22	0,20
	MMTH-AI (MW)	15,78	8,92	3,96	2,9	56,53	25,10	18,38	81,62	18,38	2,25	0,23
350	MMT-AI (CV)	19,26	8,56	6,24	4,46	44,44	32,40	23,16	76,84	23,16	1,37	0,30
	MMTH-AI (CV)	20,46	13,5	6,06	0,9	65,98	29,62	4,40	95,60	4,40	2,23	0,05
	MMT-AI (MW)	23,92	13,72	6,86	3,34	57,36	28,68	13,96	86,04	13,96	2,00	0,16
	MMTH-AI (MW)	26,26	18,42	4,62	2,58	70,14	17,59	9,82	87,74	9,82	3,99	0,11
400	MMT-AI (CV)	27,52	15,62	6,12	5,78	56,76	22,24	21,00	79,00	21,00	2,55	0,27
	MMTH-AI (CV)	22,18	18,42	2,06	1,7	83,05	9,29	7,66	92,34	7,66	8,94	0,08
	MMT-AI (MW)	25,6	17,88	5,08	2,64	69,84	19,84	10,31	89,69	10,31	3,52	0,11
	MMTH-AI (MW)	26,92	20,52	4,34	2,06	76,23	16,12	7,65	92,35	7,65	4,73	0,08
450	MMT-AI (CV)	27,92	15,97	5,40	6,55	57,21	19,34	23,46	76,55	23,46	2,96	0,31
	MMTH-AI (CV)	23,03	19,07	2,68	1,28	82,80	11,64	5,56	94,44	5,56	7,12	0,06
	MMT-AI (MW)	26,3	18,4	4,36	3,54	69,96	16,58	13,46	86,54	13,46	4,22	0,16
	MMTH-AI (MW)	27,26	21,89	4,23	1,14	80,31	15,52	4,18	95,83	4,18	5,18	0,04

I.3.5. Effet de la vitesse spatiale sur la réaction d'isomérisation du *m*-xylène

La figure I.7 montre l'effet de la vitesse spatiale sur l'activité catalytique à 350°C pour la matrice MMT-Al (CV). Etant donné que la structure des quatre matrices est similaire dans sa globalité, nous avons choisi celle qui n'a subi ni traitement acide ni traitement micro-onde. La VVH est varié de 1 à 10 h⁻¹.

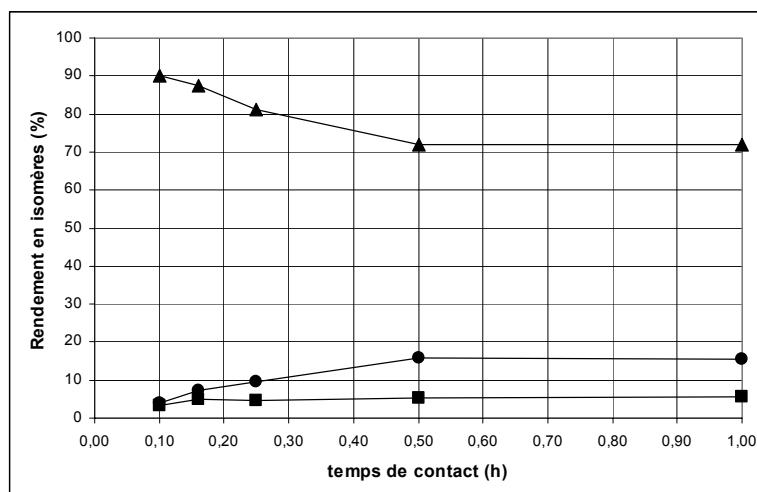


Figure I.7 : Rendements de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène fonction du temps de contact

● *p*-xylène ■ *o*-xylène ▲ *m*-xylène

Nous constatons que les rendements en produits d'isomérisation augmentent avec l'augmentation du temps de contact mais à partir d'un temps de contact de 30 minutes, les rendements en para et ortho xylènes sont similaires. Ce qui nous amène à confirmer que la vitesse spatiale de 2 h⁻¹ est la meilleure vitesse pour ce procédé.

A ce titre, elle permet une meilleure accessibilité des réactifs vers les sites actifs, tout en permettant une meilleure évacuation des produits, tout en éliminant les problèmes de diffusion des réactifs vers les centres actifs à forte vitesse spatiale et permet d'obtenir un catalyseur actif et stable sous flux.

I.4. Etude du procédé de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène avec un catalyseur industriel le AC-37

Le catalyseur industriel AC-37 employé dans le procédé d'isomérisation de la fraction xylène pour l'obtention du *p*-xylène possède la composition élémentaire suivante :

Tableau I.9 : Composition chimique du catalyseur AC-37

Composition (% poids)	AC-37
SiO ₂	87,38
Al ₂ O ₃	10,65
Fe ₂ O ₃	0,13
CaO	0,22
MgO	0,10
TiO ₂	0,025
Na ₂ O	0,22
CuO	0,0014

Les caractéristiques physiques du AC-37 sont données dans le tableau I.10.

Tableau I.10 : Caractérisation du catalyseur AC-37

Surface spécifique (m ² /g)		360
Rayon moyen des pores (Å)		27
Volume des pores (cm ³ /g)	V _{total}	0,54
	V _{micropores}	0,14

Les propriétés catalytiques ont été déterminé sur une installation fonctionnant avec un réacteur en courant continu. Dans le but de stabiliser la surface du catalyseur AC-37, avant chaque expérience, le catalyseur est prétraité "in situ" à 480°C, en faisant passé un courant de gaz inerte (Argon) pendant 30 min ensuite pendant 90 min.

Les expériences se sont déroulées avec une vitesse spatiale de 1 h⁻¹ et à la pression atmosphérique.

Les résultats de l'activité et de la sélectivité du catalyseur AC-37 dans l'isomérisation du *m*-xylène sont présentés dans le tableau I.11

Tableau I.11 : Résultats d'isomérisation du *m*-xylène par le AC-37

Composition du catalysât (%)	Temps (heure)					
	1	2	3	4	5	6
<i>p</i> -xylène	17,7	16,4	16,2	15,5	15,2	15,4
<i>m</i> -xylène	53,5	59,4	59,3	60,9	63,5	63,9
<i>o</i> -xylène	17,4	14,6	14,5	15,2	12,8	12,6
Toluène	6,1	4,0	4,5	3,2	3,6	3,3
TMB	5,3	5,6	5,5	5,2	4,9	4,8
Conversion	46,5	40,6	40,7	39,1	36,5	36,1
Sélectivité	75,7	76,3	75,4	78,5	76,7	77,6

D'après le tableau I.11, il en ressort que durant les premières heures de fonctionnement du catalyseur, les paramètres du procédé changent remarquablement : la conversion du *m*-xylène et les rendements en *p* et *o*-xylène diminuent tandis que la sélectivité augmente.

Vraisemblablement, la diminution de la conversion est conditionnée par le blocage d'une partie des centres actifs par les produits de cokage, tandis que l'augmentation de la sélectivité due à une diminution brusque du rendement en produits de dismutation par rapport à la diminution du rendement en produits d'isomérisation.

La relation rendement en produits d'isomérisation et de dismutation en fonction du temps de contact (figure I.8) montre que l'allure de la courbe change avec la température de 360-385°C. Le rendement en isomère en fonction du temps diminue d'une façon continue; avec des températures plus élevées, durant les 30 premières minutes, il est remarqué une augmentation du rendement en produits d'isomérisation, ensuite une diminution brusque.

D'après la figure I.9, il en ressort que le taux de conversion à l'équilibre de la réaction d'isomérisation à toutes les températures diminue en fonction du temps de contact. L'augmentation du rendement en *o*- et *p*-xylène, au début de l'expérience, à une température supérieur à 385°C, est conditionné, vraisemblablement, à une diminution brusque de la vitesse de réaction de dismutation.

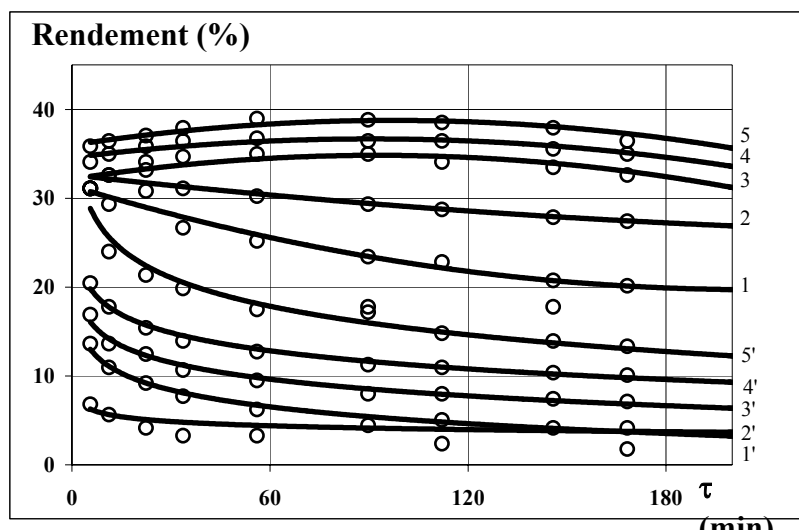


Figure I.8 : Relation entre le rendement en produits d'isomérisation (1-5) et de dismutation (1'-5') en fonction du temps de contact à différentes températures.

(1) et (1') : 360°C ; (2) et (2') : 385°C ; (3) et (3') : 410°C ;
 (4) et (4') : 435°C ; (5) et (5') : 460°C

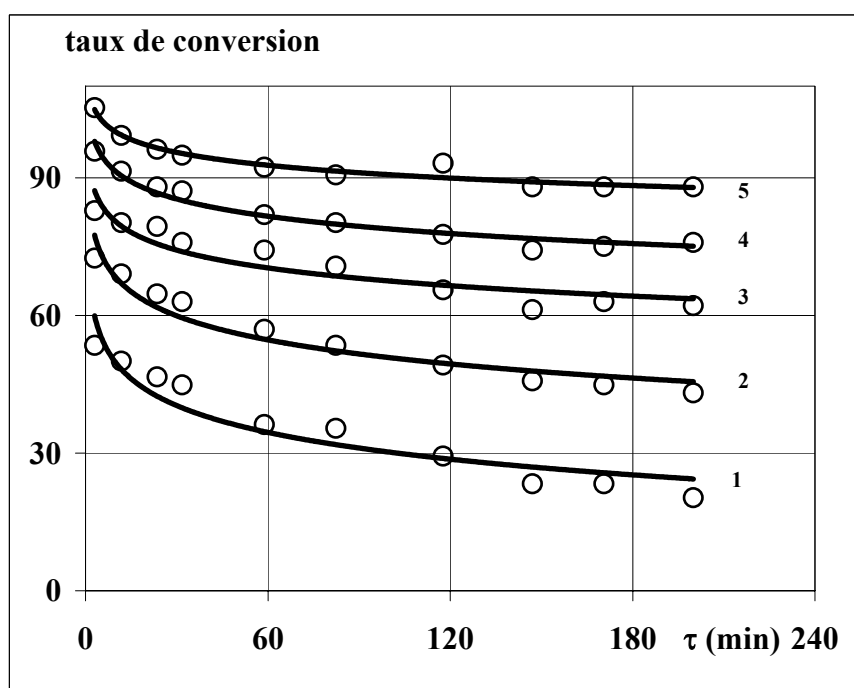


Figure I.9 : Relation du taux de conversion à l'équilibre du *m*-xylène en fonction du temps de contact à différentes températures.

(1) : 360°C ; (3) : 410°C ; (2) : 385°C ; (4) : 435°C ; (5) : 460°C

Pour élucider l'interaction des réactions d'isomérisation et de dismutation, nous avons mis en place spécialement certaines expériences.

D'après la figure I.10, il est clairement démontré que la relation du rendement en produits d'isomérisation et de dismutation en fonction de la conversion globale du *m*-xylène.

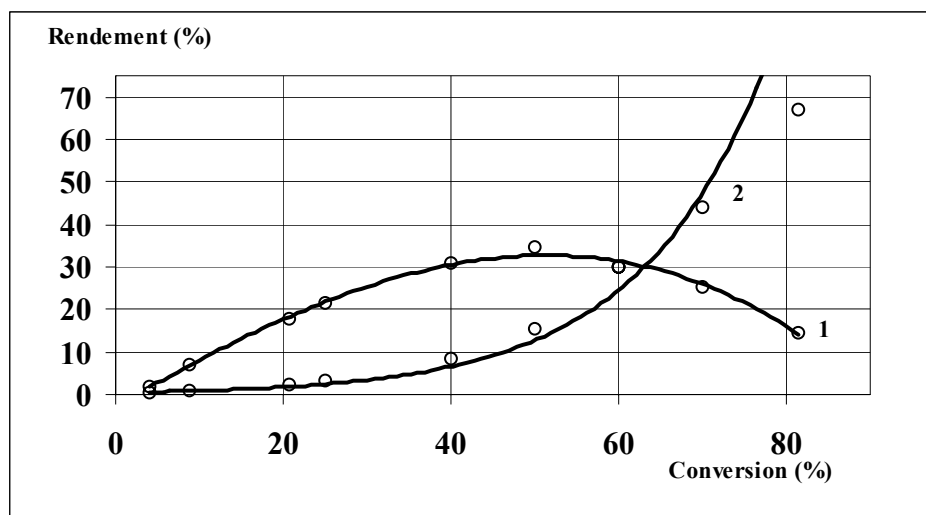


Figure I.10 : Rendement en produit d'isomérisation (1) et de dismutation (2) en fonction de la conversion du *m*-xylène

Pour construire ce graphe, nous avons utilisé des données obtenues suite à la variation de la température et de la vitesse spatiale de la charge dans un large intervalle. Nous remarquons que le rendement en produit d'isomérisation augmente avec l'accroissement du taux de conversion du *m*-xylène. Il atteint le maximum (35-36%) lors d'une conversion aux environs de 50%, ensuite il diminue.

Le rendement en produit de dismutation augmente fortement, surtout après que le maximum d'isomérisation ait été atteint. Lors de l'extrapolation de ces courbes, d'après nos données, à 88%, le rapport des produits d'isomérisation et de dismutation s'avère proche de l'équilibre thermodynamique (77% de dismutation et 11% en produits d'isomérisations).

En même temps, l'allure des courbes montre qu'aux faibles conversions (jusqu'à 10%) le *m*-xylène ne donne pratiquement pas de produits de dismutation.

Les résultats obtenus montrent bien le caractère consécutif du mécanisme de la réaction de dismutation du xylène, le premier stade induit la réaction d'isomérisation.

La figure I.11 montre la relation du rendement des produits de dismutation en fonction du temps lors de l'introduction dans le réacteur des isomères purs de xylène, ainsi que du mélange d'isomères *m* et *p*-xylène avec des rapports molaires 1 : 1. Nous constatons, d'une

part, que la capacité de dismutation du *p* et *o*-xylène est respectivement de 3,5 et 1,5 fois supérieur au *m*-xylène et le rendement en produits de réaction de dismutation, lors de l'utilisation du mélange *m* et *p*-xylène n'augmente pas, d'autre part. Les données expérimentales du rendement en toluène et triméthylbenzènes, sont décalées par rapport aux courbes théoriques, obtenues selon les données en *m* et *p*-xylène purs. Ceci montre les spécificités des structures des isomères du xylène. Il est connu que les groupements méthyles sont orientés dans les positions para et ortho. Alors, ils ne sont pas les meilleurs cibles pour des attaques électrophiles.

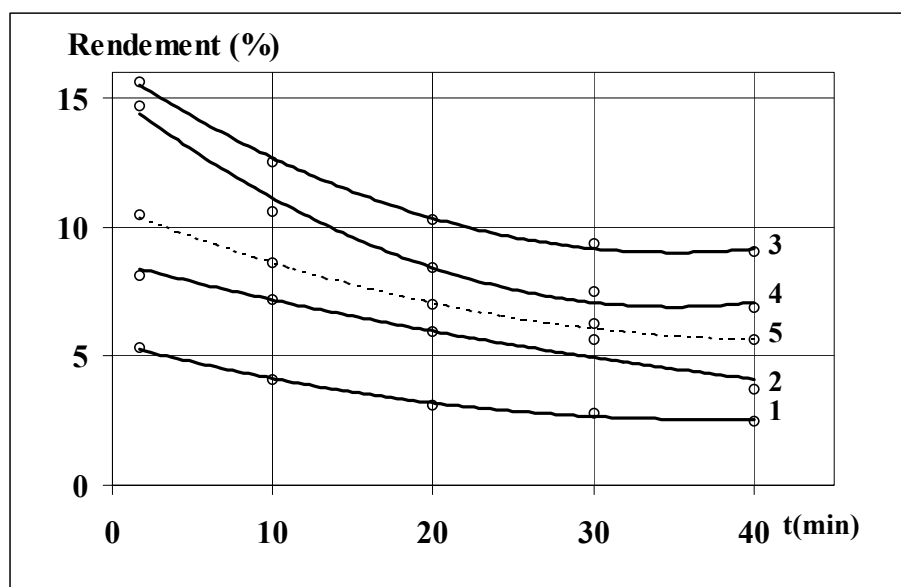


Figure I.11 : Rendement des produits de dismutation du *m*-xylène (1), *o*-xylène (2), *p*-xylène (3), mélange (*m+p*) (4) et la courbe théorique (5) (calculée) en fonction du temps.

D'après le diagramme moléculaire des isomères xylènes [21] représentés par la figure I.12, il ressort clairement que les atomes de carbone du noyau aromatique, occupant les position 2, 4, 6 dans la molécule du *m*-xylène possèdent une charge négative relativement forte. Ceci crée des conditions favorables pour le déroulement des réactions de substitutions électrophiles.

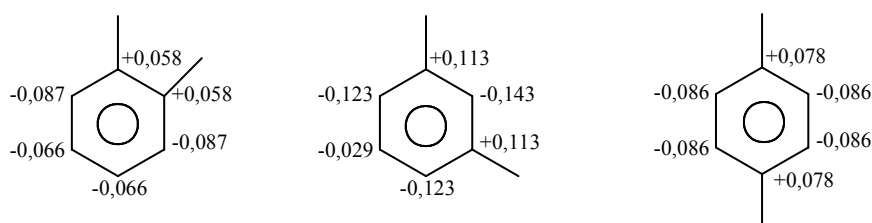


Figure I.12 : Diagramme moléculaire des xylènes

En plus, le *m*-xylène possède une basicité plus forte par rapport aux *p* et *o*-xylène [22] et par conséquent, une plus forte aptitude d'adsorption sur la surface du catalyseur aluminosilicate. On peut conclure par supposition que la molécule du *m*-xylène possède une capacité minimale d'adsorption par rapport aux autres isomères.

En effet, on peut augmenter la vitesse globale de dismutation des xylènes, en faisant intervenir des centres d'adsorption plus forts sur la surface des aluminosilicates. Il a été judicieux d'ajouter des promoteurs halogénés au catalyseur AC-37 qui augmentent sa propriété donneur-accepteur et d'étudier son influence sur l'activité et la sélectivité dans la réaction d'isomérisation du *m*-xylène et de la fraction xylène.

Les promoteurs utilisés ($C_2H_4Cl_2$, CH_3Cl , CCl_4) ont été introduits dans la zone réactionnelle par deux moyens, la première consiste à introduire pendant une heure, dans le réacteur au début de l'expérience, du *m*-xylène contenant 0,05% (mass.) de promoteur, ensuite on suspend l'alimentation du promoteur, et on laisse passer que le *m*-xylène. Le deuxième moyen consiste à utiliser un gaz inerte (hélium) à travers la couche catalytique à une température de 450°C, dans lequel par le biais d'une microsiringue, on fait passer le promoteur avec un débit qui ne dépasse pas 0,05% de la masse catalytique.

Tableau I.12 : Résultats d'isomérisation du *m*-xylène sur le catalyseur AC-37 avec admission du promoteur avec la charge T = 450°C VVH = 1h⁻¹

Paramètres	Temps (h)				Temps (h)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Promoteur dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$)				Promoteur Chlorométhane (CH_3Cl)			
Composition Du catalysât (%)								
<i>p</i> -xylène	19,2	19,6	19,4	19,2	18,4	20,2	18,4	18,8
<i>m</i> -xylène	49,5	54,9	56,8	54,2	56,0	54,0	60,8	60,5
<i>o</i> -xylène	17,3	16,6	16,1	17,8	15,6	16,2	14,2	14,3
Toluène	7,2	3,7	3,2	3,5	4,6	4,5	3,2	2,7
TMB	6,8	5,2	4,5	4,4	5,4	5,1	3,4	3,7
conversion	50,5	45,1	43,2	44,9	44,0	46,0	39,2	39,5
sélectivité	72,3	80,2	82,2	82,4	77,3	79,2	83,1	83,8

Tableau I.13 : Résultats d'isomérisation du *m*-xylène sur le catalyseur AC-37 traité par les chlorures T = 450°C VVH = 1h⁻¹

Paramètres	Temps (h)				Temps (h)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Promoteur dichloroéthane (C ₂ H ₄ Cl ₂)				Promoteur Chlorométhane (CH ₃ Cl)			
Composition du catalysât (%)								
<i>p</i> -xylène	19,8	20,2	19,5	19,1	19,8	19,2	20,5	20,1
<i>m</i> -xylène	52,6	53,5	57,0	54,2	53,5	54,9	53,2	56,5
<i>o</i> -xylène	17,7	16,5	16,2	18,3	16,6	16,8	16,7	15,3
Toluène	4,5	4,1	4,2	3,7	4,5	3,9	3,9	3,6
TMB	5,4	5,7	4,1	4,7	5,6	5,2	5,7	4,5
conversion	47,4	46,5	43,0	45,8	46,5	45,1	46,8	43,5
sélectivité	79,1	78,9	80,7	81,7	78,3	79,9	79,5	81,4

Les données des tableaux I.12 et I.13 montrent que l'utilisation du promoteur dans la zone réactionnelle augmente considérablement l'activité et la sélectivité du catalyseur.

Ensuite nous avons utilisé comme charge une fraction xylène de composition en % (mass.):

- toluène : 1,9
- éthylbenzène : 5,4
- *p*-xylène : 6,7
- *m*-xylène : 60,8
- *o*-xylène : 24,9
- triméthylbenzène : 0,3

Les expériences ont été menées à VVH (0,5 et 0,9 h⁻¹) et aux températures (425-450-475 °C) P = 1 atm

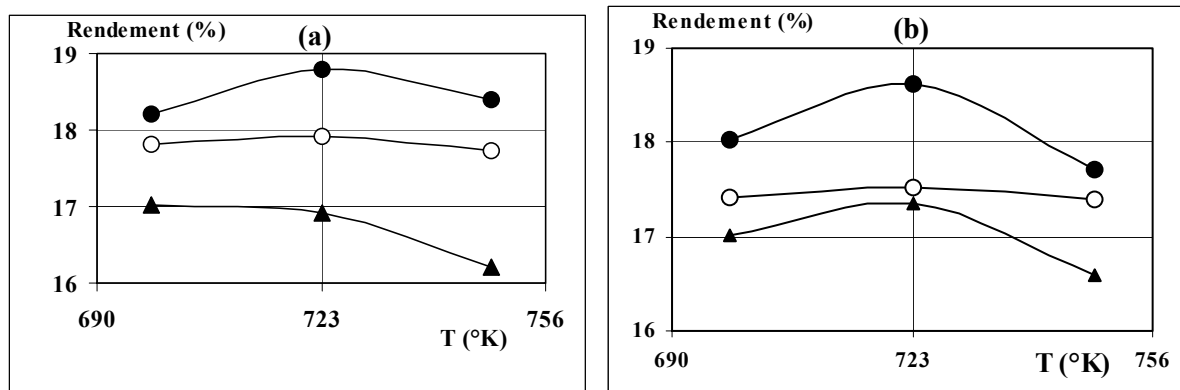


Figure I.13 : relation rendement en *p*-xylène lors de l'isomérisation de la fraction xylène sur catalyseur AC-37 en fonction de la température (a) VVH : 0,9 h⁻¹ ; (b) VVH : 0,5 h⁻¹

- ▲ absence de promoteur ; ○ ajout du promoteur avec la charge ;
- traitement préliminaire avec le catalyseur

La figure I.13 montre une nette efficacité de l'effet du promoteur sur le rendement en *p*-xylène.

D'après le tableau I.14, il en ressort que l'utilisation du diluant gazeux dans la zone réactionnelle (Argon) augmente le rendement en *p* et *o*-xylène de 3 ÷ 4% dans les produits d'isomérisation de la fraction xylène. Le rendement en produits de dismutation diminue de 10 ÷ 15% mass. Les résultats obtenus témoignent de l'influence positive du diluant gazeux sur le procédé d'isomérisation.

Tableau I.14 : Bilan matière (%mass.) de l'isomérisation de la fraction xylène en présence du diluant gazeux (Argon) T = 450°C

Constituants	VVH (h ⁻¹)			
	1,0	0,5	1,0	0,5
	Rapport molaire argon : charge		Pas de diluant	
	2,5 :1	5 :1		
Produits gazeux	/	/	0,1	0,2
<i>p</i> -xylène	17,5	17,2	16,3	15,7
<i>m</i> -xylène	43,6	42,7	38,6	35,5
<i>o</i> -xylène	20,7	20,2	18,8	17,6
Benzène	0,4	0,5	1,4	1,5
Toluène	5,4	5,7	8,7	11,6
Ethylbenzène	7,5	7,9	6,8	6,2
TMB	4,6	5,5	7,6	9,7
TTMB	/	/	1,4	1,6
Pertes	0,3	0,3	0,3	0,4
Total	100	100	100	100

Par les méthodes mathématiques de planification des expériences, il a été arrêté des valeurs optimums des paramètres du procédé d'isomérisation du *m*-xylène avec utilisation dans la zone réactionnelle du diluant gazeux :

$$T = 445^{\circ}\text{C} \quad , \quad \text{rapport molaire diluant : } m\text{-xylène} : 3,8 : 1$$

L'utilisation dans la zone réactionnelle du diluant dans les conditions optimales de l'expérience (Tab I.15) montrent que la sélectivité du procédé d'isomérisation des xylènes sur l'action du diluant augmente brusquement de 58,6 à 83,7%, le rendement en isomères augmente de 32,6 à 38,8 % et le *p*-xylène de 16,5 à 20,4 %.

**Tableau I.15 : Isomérisation du *m*-xylène dans les conditions optimales de dilution par l'argon
T = 445°C VVH = 0,5 h⁻¹**

Conditions d'expériences	Composition du catalysât (% mass)						Sélectivité (%)
	<i>p</i> -xylène	<i>m</i> -xylène	<i>o</i> -xylène	Benzène	Toluène	TMB	
Sans diluant	16,3	45,2	15,8	0,4	11,8	10,5	58,6
Rapport molaire Argon : charge = 3,8 : 1	20,6	53,3	18,2	/	5,8	2,1	83,1

Puisque les promoteurs halogénés et le diluant gazeux, influent favorablement sur la réaction d'isomérisation. D'une part, ils améliorent la fonction donneur-accepteur, et d'autre part, ils diminuent le rôle des réactions de dismutation. Il serait plus intéressant de voir leurs effets simultanés dans le procédé.

Il en ressort du tableau I.16, que l'introduction simultanément du promoteur CCl₄ et du diluant donne un effet plus remarquable.

Tableau I.16 : Composition du catalysât et sélectivité du procédé dans la réaction d'isomérisation du *m*-xylène sur le catalyseur AC-37 avec introduction simultanée de l'argon et du CCl₄. T = 445°C VVH = 0,5 h⁻¹

Paramètres Composition du catalysât %	Rapport molaire Ar : CCl ₄ : <i>m</i> -xylène			
	Essai de Contrôle	4 : 1.10 ⁻⁵ :1	4 :1.10 ⁻⁴ :1	4 : 5.10 ⁻⁴ :1
<i>p</i> -xylène	18,7	20,9	21,6	21,2
<i>m</i> -xylène	56,8	52,3	51,3	50,7
<i>o</i> -xylène	18,3	20,2	19,8	20,8
Toluène	4,4	4,5	4,8	4,7
TMB	1,8	2,1	2,5	2,6
Sélectivité	85,65	86,16	85,0	85,2

Dans les conditions optimales du procédé, le rendement en *p*-xylène est de 21,8% (mass.) avec une sélectivité de 96,5% (mass.).

La distribution des isomères xylènes dans le catalysât (calculé en fonction de la fraction C₈) est la suivante :

- *p*-xylène : 23,6 %
- *m*-xylène : 54,8 %
- *o*-xylène : 21,6 %

Ce qui est pratiquement proche de l'équilibre thermodynamique.

Il nous a semblé intéressant de voir comment pourra influencer la vapeur d'eau sur la réaction d'isomérisation du *m*-xylène sur le catalyseur AC-37.

Tableau I.17 : Bilan matière de l'isomérisation du *m*-xylène sur catalyseur AC-37 avec ajout de la vapeur d'eau dans la zone réactionnel T = 450°C , VVH = 0,8 h⁻¹

Constituants	Rapport molaire H ₂ O : <i>m</i> -xylène					
	1,2 : 1	0,6 : 1	0,3 : 1	0,15 : 1	0,075 : 1	Sans diluant
<i>p</i> -xylène	14,8	17,2	19,4	20,2	20,6	17,3
<i>m</i> -xylène	70,2	61,8	56,4	54,2	52,6	43,7
<i>o</i> -xylène	11,9	15,7	17,2	17,5	17,5	16,2
Benzène	/	/	/	/	/	0,1
Toluène	1,4	2,7	3,6	4,1	4,7	11,4
TMB	1,7	2,6	3,4	4,0	4,5	11,3
Conversion	29,8	38,2	43,6	45,8	47,4	56,3
Sélectivité	89,6	86,5	83,9	83,2	80,2	59,5

Les données du tableau I.17 montrent l'influence de la quantité de vapeur d'eau dans le procédé. Les variations du rapport molaire H₂O : *m*-xylène de 0,075 : 1 à 1,2 : 1 mènent à l'augmentation de la sélectivité du procédé de 80,6 à 91,1 %.

Avec un taux de dilution relativement élevé (rapport molaire H₂O : *m*-xylène = 1,2 : 1) la conversion diminue fortement et représente 29,5 % (mass.). Cette diminution s'explique par une réaction conventionnelle entre les molécules d'eau et les hydrocarbures aromatiques sur les sites actifs. Une dilution optimale par l'eau sera atteinte avec un rapport molaire H₂O : *m*-xylène 0,15 ÷ 0,075 : 1.

Chapitre II

ISOMERISATION DU *M*-XYLENE ASSISTEE PAR MICRO-ONDES

II.1. Introduction

La réaction d'isomérisation du *m*-xylène nous a aussi paru être un bon modèle de réaction dans le but de déterminer si le chauffage par micro-ondes pouvait induire une activation non conventionnelle. Cette réaction, représentée dans la figure II.1, consiste en un chauffage du xylène en phase gazeuse.

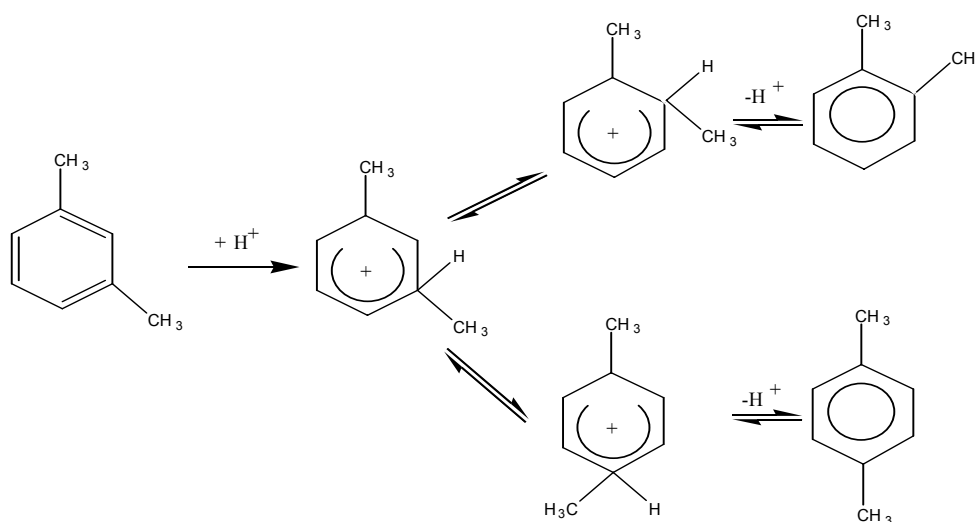


Figure II.1 : Schéma réactionnel de l'isomérisation du *m*-xylène

Le choix de l'isomérisation comme modèle de réaction est dû à différentes raisons :

- 1)- C'est une réaction simple mettant en jeu un seul réactif, et qui est menée en milieu sec sans utilisation de solvant (ce qui évite les interactions de ce dernier avec les micro-ondes).
- 2)- Cette réaction implique des composés apolaires et des intermédiaires ioniques. Ainsi, on peut s'attendre à des interactions fortes avec le champ électromagnétique, et un échauffement rapide.
- 3)- Quelques intermédiaires de la réaction sont des espèces ioniques ; la relaxation ionique est connue par ses processus importants d'interaction avec les micro-ondes, ce qui pourrait éventuellement avoir des conséquences sur le déroulement de la réaction sous micro-ondes.

Nous avons ainsi voulu réaliser notre étude en prenant comme catalyseur la MMT-Al qui apparaît comme le catalyseur le plus actif. En premier, une étude minutieuse a été faite sur la cinétique de la réaction d'isomérisation sous les deux modes de chauffage micro-ondes et conventionnel. Nous allons essayer de calculer à partir de données expérimentales l'ordre de la réaction ainsi que son énergie d'activation. En dernier, l'influence de la température sur la réaction a été abordée et traitée.

II.2. Etude cinétique comparative entre le chauffage micro-onde et le chauffage conventionnel

II.2.1. Rappels cinétique

Vitesse d'une réaction : La vitesse d'une réaction traduit la variation des concentrations des réactifs ou des produits avec le temps. Pour une réaction de type ($C \rightarrow \text{Produits}$) la vitesse de disparition du réactif est exprimée par:

$$v = - d[C]/dt = k [C]^n$$

avec k : constante de vitesse. Elle ne dépend que de la température.

n : ordre courant de la réaction.

Loi d'Arrhenius : La constante de vitesse k obéit en général à la loi empirique d'Arrhenius.

$$k = A \cdot \exp(-E/R.T) \quad \text{ou} \quad \ln k = -E/RT + \ln A$$

Avec A : facteur de fréquence ou facteur pré-exponentiel (en s^{-1} pour une réaction d'ordre 1)

E : Energie d'activation (en $J \cdot mol^{-1}$)

R : Constante de gaz parfait ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T : Température absolue (Kelvin)

Dans cette loi, le facteur de fréquence et l'énergie d'activation sont considérés indépendants de la température ce qui n'est pas vrai dans l'absolu. La comparaison avec la théorie de l'état de transition montre que ces paramètres cinétiques dépendent de la température, mais l'approximation reste acceptable dans les applications pratiques.

Conversion

La conversion d'une réaction est le pourcentage du réactif ayant réagi par rapport à sa quantité initiale. Elle est donnée par la formule:

$$\text{Conversion} = 100 [1 - C_r / C_0]$$

Avec :

C_r : Concentration résiduelle

C_0 : Concentration initiale.

Schémas cinétiques : deux approches sont possibles pour étudier la cinétique d'une réaction chimique, l'une est théorique et l'autre empirique.

Dans un schéma théorique, il faut décrire précisément les mécanismes des réactions élémentaires. Les paramètres du modèle sont les constantes de vitesse des étapes élémentaires et les données thermochimiques correspondantes. Dans la logique d'un tel modèle la source des valeurs de ces paramètres est indépendante des expériences que le système cherche à modéliser. Ces valeurs peuvent être tirées de la littérature, calculées ou estimées. Le rôle des valeurs expérimentales n'intervient pas lors de la construction du modèle mais lors de sa validation.

Un schéma cinétique empirique est construit par un nombre limité de réactions dont les paramètres cinétiques globaux sont directement calculés par la corrélation des résultats expérimentaux obtenus par une série d'expériences. Les réactions sont qualifiées de stoechiométriques lorsqu'elles rendent compte des bilans massiques et atomiques obtenus expérimentalement.

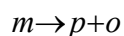
Le choix entre les deux approches est un sujet de controverse car chacune des deux approches a ses avantages et ses inconvénients. Le schéma théorique est plus proche de la réalité et comporte toutes les étapes élémentaires, néanmoins il faut d'abord pouvoir écrire le mécanisme et connaître les propriétés cinétiques et thermochimiques de chaque étape élémentaire. Cependant le recours à cette approche n'est pas possible à l'heure actuelle pour l'isomérisation du xylène à cause de la diversité et de la complexité du mécanisme ce qui donne un nombre très élevé de réactions et rend le schéma réel très complexe. Une simplification apparaît ainsi indispensable pour réduire la complexité du système.

L'approche empirique n'a aucun fondement théorique mais permet d'obtenir des paramètres cinétiques globaux. Cette approche a l'avantage de répondre rapidement à la demande de l'industrie qui s'intéresse à l'aspect appliqué et prédictif des modèles cinétiques sans les détails de mécanismes compliqués. Les partisans du modèle réel reprochent au modèle empirique l'approximation sur l'ordre des réactions supposé entier et le fait de prendre la même énergie d'activation dans les conditions de laboratoire et dans les conditions industrielles. Malgré ces critiques, les modèles empiriques ont pu être extrapolés et leur développement continue pour les rendre plus prédictifs. Il s'avère cependant raisonnable de faire un compromis entre les deux approches, les modèles réels servent à contraindre les modèles empiriques. En retour les modèles empiriques servent à valider les schémas réels.

II.2.2. Détermination de l'ordre de la réaction

La relation entre la vitesse de réaction et les concentrations des espèces chimiques présentes dans une réaction chimique, est déterminée par voie expérimentale. Le mécanisme de la réaction de l'isomérisation des xylènes n'est pas facile à déterminer car plusieurs facteurs peuvent influencer le processus (type de catalyseur, acidité, la densité des sites acides, les dimensions d'ouvertures des pores, la température du procédé...).

Dans la partie théorique, il a été proposé que ce mécanisme peut s'effectuer soit par une réaction mono-moléculaire, soit par une réaction bi-moléculaire, ou bien les deux mécanismes concertés. D'une façon générale, la transformation du *m*-xylène donne un mélange de para et d'ortho xylènes, donc la réaction peut être schématisée d'une manière simplifiée comme suit :



m est le méta xylène,

p est le para xylène,

o est l'ortho xylène.

D'une manière générale l'expression de la vitesse de la réaction d'isomérisation *V* s'écrit :

$$v = k [m]^\alpha$$

Où : α est l'ordre de la réaction,

k est la constante de vitesse,

[*m*] est la composition du méta xylène.

L'équation précédente peut être ré-écrite sous la forme suivante :

$$\ln (v) = \ln (k) + \alpha \ln ([m])$$

Pour une réaction d'ordre 1 on peut écrire :

$$\ln (1-\text{Conversion}) = -k.t$$

Si on trace la courbe de $\ln (1-\text{Conversion})$ en fonction du temps, on doit obtenir une droite dont la pente est (-*k*) dans le cas où la réaction est d'ordre 1.

Les ordres de la réaction d'isomérisation pour le chauffage conventionnel et l'irradiation micro-ondes ont été déterminés en étudiant les cinétiques de la réaction, à la même température, avec des temps différents. Nous avons trouvé que l'ordre de la réaction est de 1 aussi bien pour le chauffage conventionnel que pour les micro-ondes. Ces résultats étaient les mieux en accord avec les données cinétiques que nous avons obtenues. Donc, cette isomérisation est une réaction du premier ordre, aussi bien pour le chauffage conventionnel que micro-ondes. Le système de chauffage n'a pas influencé le mécanisme ou le cheminement de la réaction.

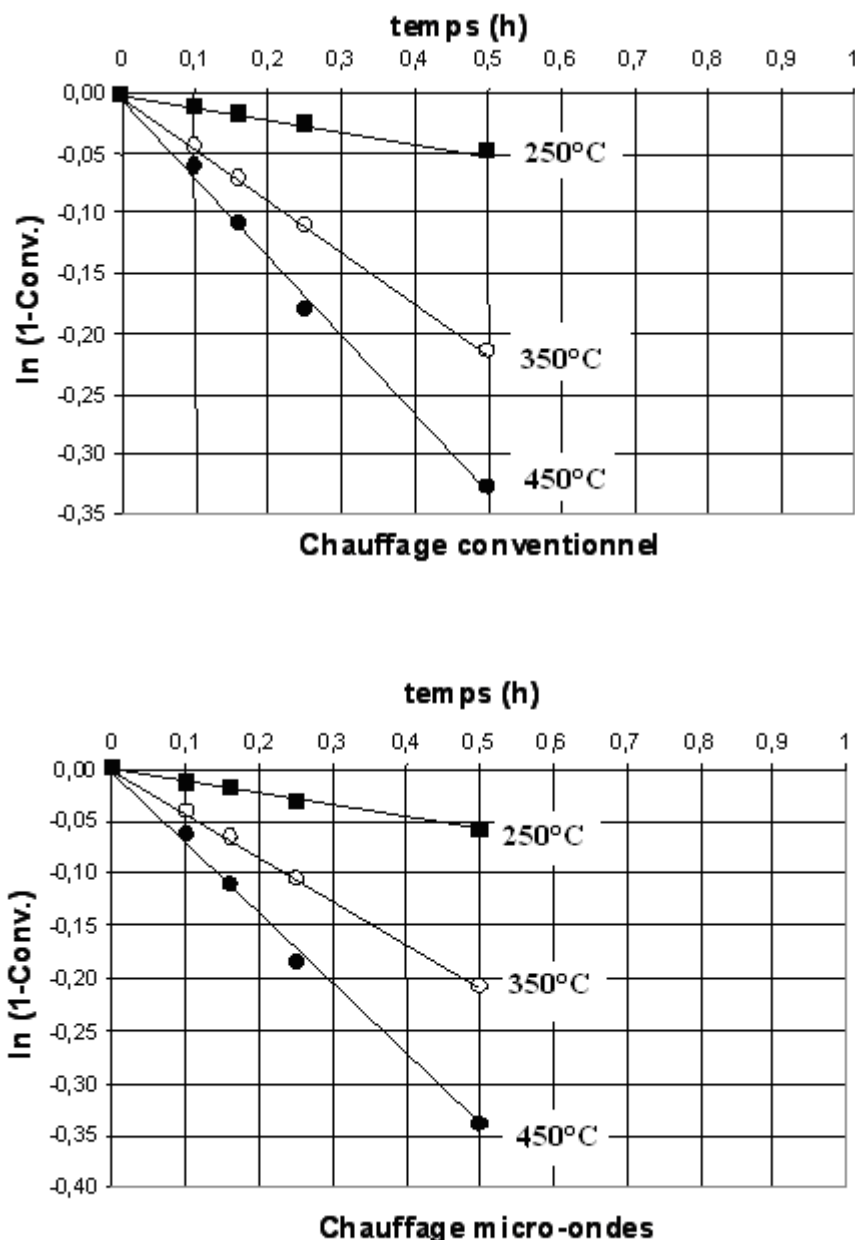


Figure II.2. Détermination expérimentale de l'ordre de la réaction d'isomérisation pour le chauffage conventionnel et micro-ondes.

II.2.3. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est déterminée expérimentalement par la réalisation de la réaction à des températures différentes, et en utilisant l'équation d'Arrhenius donnée comme suit :

$$k = A \exp (- E/RT)$$

A est le facteur pré-exponentiel,

E_a est l'énergie d'activation, J/mol ou cal/mol,

R est la constante des gaz parfaits = 8,314 J/mol.°K

T est la température °K.

Si on prend le logarithme népérien de cette équation on obtient :

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

on peut facilement voir que le tracé de la variation du $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ représente une droite, dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation.

Les paramètres cinétiques de la réaction d'isomérisation ont été déterminés à pression atmosphérique en réalisant une série d'expériences à des températures fixes (250°C, 350°C, 450°C) sous les deux modes de chauffage, classique et micro-ondes. Ainsi, nous avons pu déterminer les constantes cinétiques k de la réaction à différentes températures pour les deux modes de chauffage. Ces constantes de vitesse ont été déduites à partir des données de la figure II.2, représentant la tangente de la droite $\ln (1-C)$ en fonction du temps.

Comme le montre la figure II.3, les données cinétiques suivent parfaitement la loi d'Arrhenius, $k (T) = A \exp (- E_a / R T)$, pour les deux modes de chauffage. L'énergie d'activation de cette isomérisation et le facteur préexponentiel peuvent être directement déduits :

$$E_a (\text{micro-ondes}) = 26 \pm 2 \text{ kJ /mole}$$

$$A (\text{micro-ondes}) = 89 \text{ h}^{-1}$$

$$E_a (\text{chauffage conv.}) = 27 \pm 2 \text{ kJ /mole}$$

$$A (\text{chauffage conv.}) = 100 \text{ h}^{-1}$$

Ces résultats montrent qu'il n'y a aucun effet cinétique des micro-ondes : en tenant compte des erreurs expérimentales, les valeurs des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation sont du même ordre de grandeur que sous chauffage conventionnel.

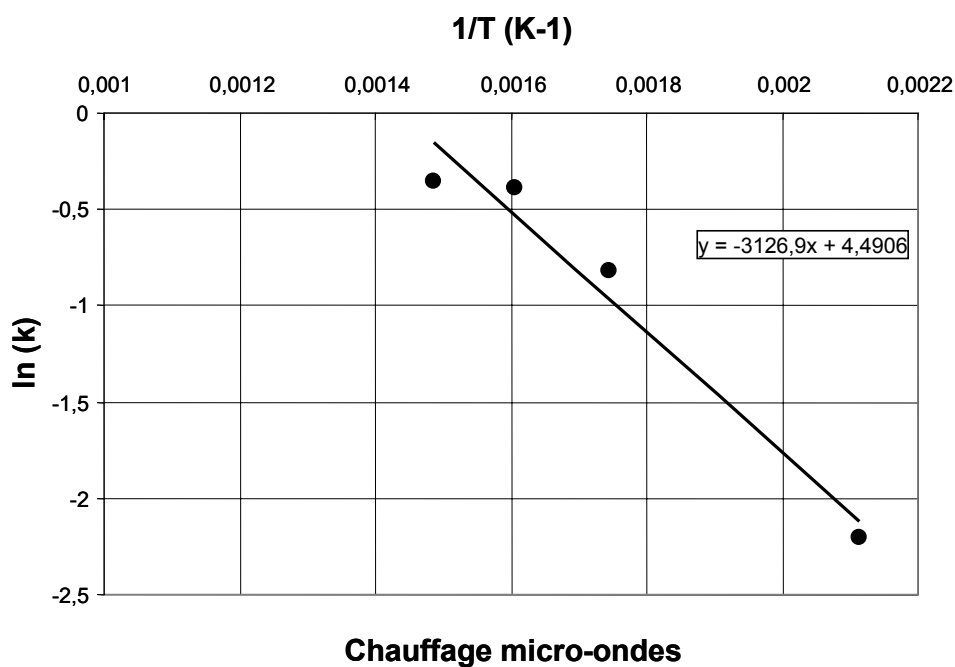
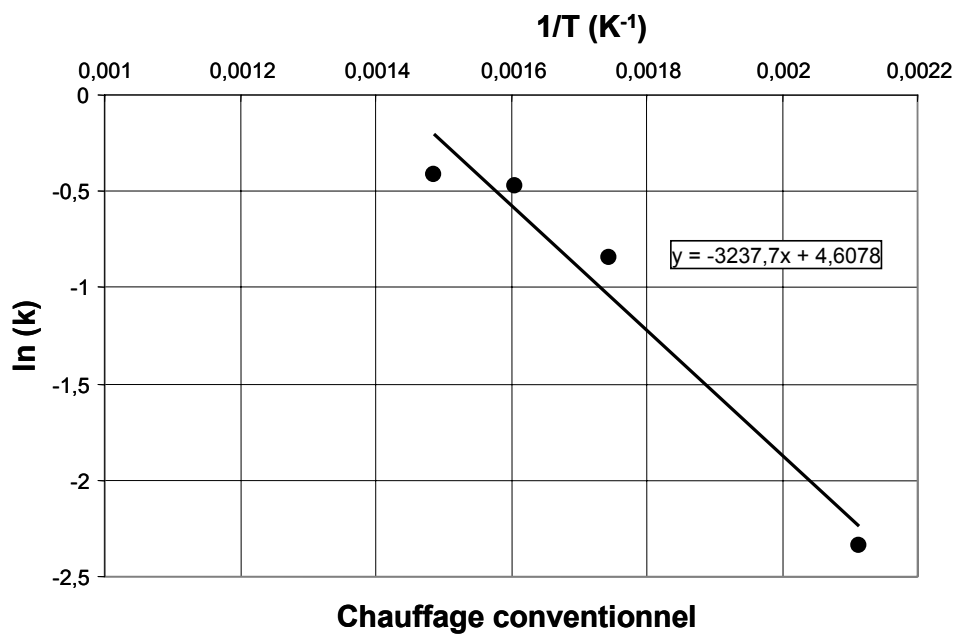


Figure II.3. Détermination expérimentale de l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation pour le chauffage conventionnel et micro-ondes.

II.3. Influence de la nature du chauffage sur la conversion et la sélectivité

Les aspects cinétiques de la réaction ne font qu'une partie du processus chimique: les conversions et les sélectivités sont aussi importants dans l'établissement du bilan de matière du procédé. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la température de travail sur la conversion et la sélectivité de la réaction d'isomérisation du *m*-xylène sous les deux modes de chauffage. La réaction a été étudiée dans une plage de température variant de 250°C à 450°C, pour une VVH constante. Les résultats sont présentés dans la figure II.4 pour les conversions, et sur la figure II.5 pour les sélectivités.

Les optimums de conversion en *m*-xylène et de sélectivité en *p*-xylène sous chauffage conventionnel sont observés aux environs d'une température de 350°C. En dessous de cet optimum, aucune différence significative entre le chauffage micro-ondes et conventionnel n'a été observée. Par contre, à plus hautes températures, de meilleurs résultats sont clairement obtenus en utilisant les micro-ondes :

- La conversion sous chauffage micro-ondes augmente toujours en fonction de la température alors que sous chauffage conventionnel on atteint un palier.
- La sélectivité en *p*-xylène augmente sous chauffage micro-ondes, alors que sous chauffage conventionnel, elle arrive à un palier.

Ces différences entre les deux modes de chauffage sont dues à la nature de leur mode de transfert de chaleur. Il est intéressant de les rappeler ici. Dans les laboratoires et l'industrie, le chauffage par conduction ou convection (appelé chauffage classique ou conventionnel) est souvent utilisé pour la mise en oeuvre de réactions. Le transfert de chaleur au milieu chauffé est parfois limité par l'aptitude au transfert thermique des parois du récipient ainsi que les catalyseurs. Pour le chauffage par micro-ondes, son principe est basé sur l'absorption directe de l'énergie par le réactif et le catalyseur qui s'échauffent directement; les transferts de chaleur sont alors inversés par rapport au chauffage par conduction ou par convection. Au contraire, les micro-ondes permettent un chauffage dans la masse. On parle alors de chauffage volumique. Il n'est pas nécessaire de surchauffer les parois du réacteur pour maintenir la température désirée. Ainsi, les micro-ondes se montrent comme un moyen de chauffage volumique à "coeur" du catalyseur et du mélange réactionnel, et permettent un chauffage plus "doux" qui évite la dégradation des produits désirés surtout à hautes températures.

De ce fait, les phénomènes thermiques de conduction et de convection ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de température et le dégagement de chaleur dans la masse du catalyseur est instantané. Des surchauffes locales substantielles peuvent apparaître quand la vitesse de chauffe est très rapide ou quand des hétérogénéités apparaissent dans le milieu. La différence fondamentale de ce mode de chauffage avec le chauffage conventionnel permet de dégager quelques intérêts incontestables :

Réponse rapide :

- chauffage instantané
- montée en température rapide
- régulation aisée et peu d'inertie du système

Chauffage au coeur :

- pas de problème de transfert thermique en paroi
- pas de détérioration en paroi par surchauffe locale

Enfin, il faut remarquer que cette étude sur l'influence de la température sur la réaction d'isomérisation sous les deux modes de chauffage, relate aussi l'influence de la puissance micro-ondes sur la réaction citée. La température du milieu réactionnel sous micro-ondes est fonction de la puissance micro-onde incidente. Sous champ micro-ondes, la température de réaction nous est imposée par le milieu. Nous ne pouvons faire relativement varier cette température qu'en jouant sur la puissance envoyée par le magnétron sur le mélange réactionnel.

L'influence de la température sur la réaction d'isomérisation sous les deux modes de chauffage nous a permis de constater d'une part l'absence d'un effet d'activation spécifique des micro-ondes par rapport à un chauffage surfacique conventionnel, et d'autre part que la puissance micro-ondes n'a d'influence que sur la température du milieu réactionnel, et non pas directement sur l'évolution de la réaction. Malgré ces observations, les micro-ondes se sont révélées comme un mode de chauffage en volume et à "coeur" du mélange réactionnel, et comme un moyen de chauffage plus "doux" qui évite la dégradation des produits désirés surtout à hautes températures.

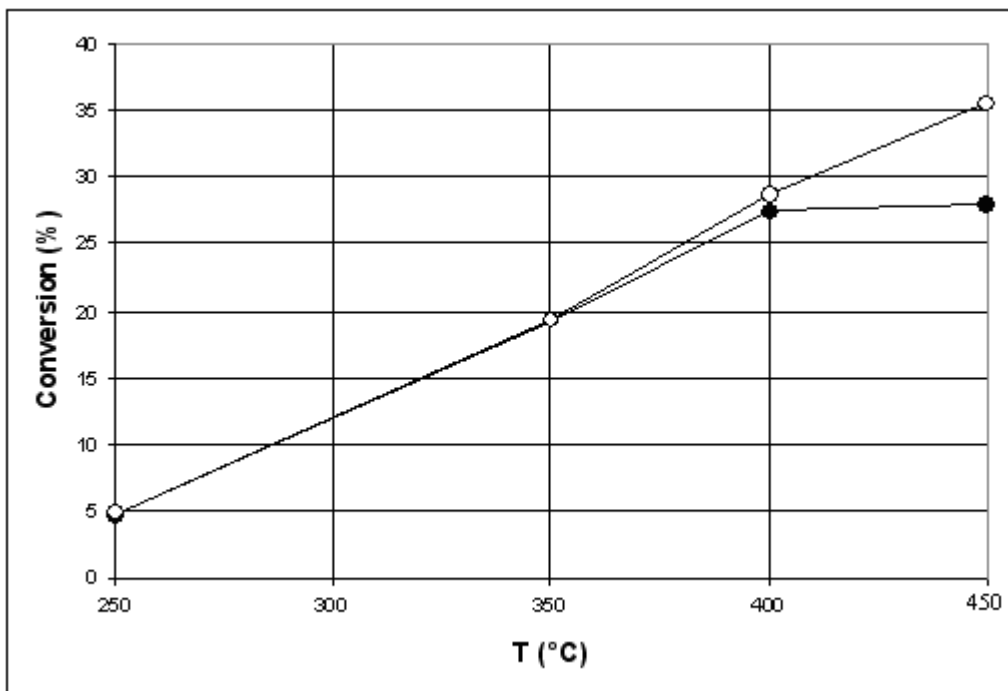


Figure II.5 : Influence de la nature du chauffage sur la réaction d'isomérisation

● chauffage conventionnel ○ chauffage micro-ondes

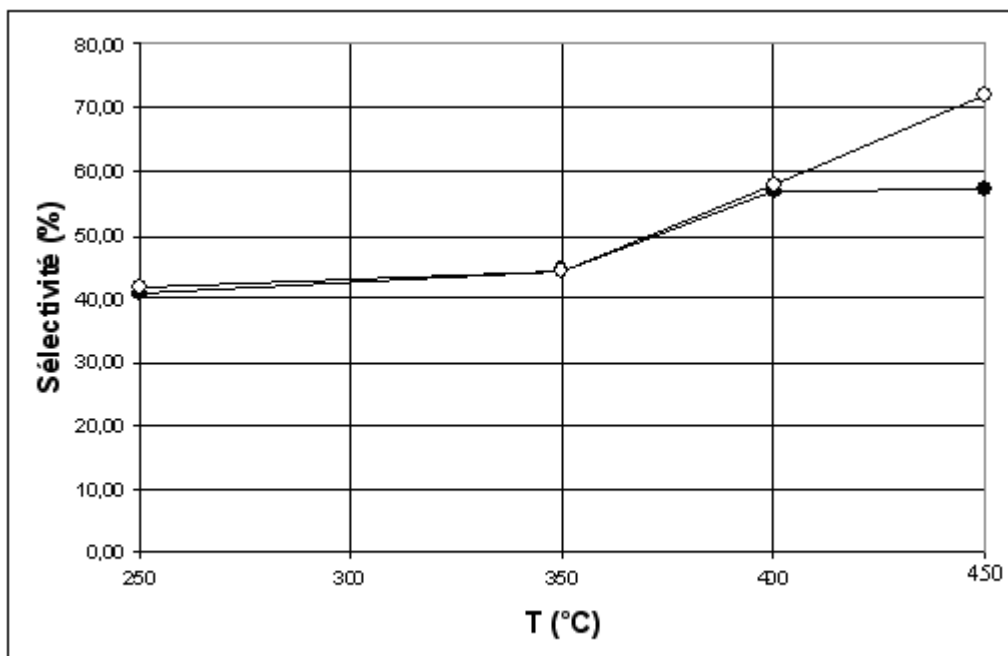


Figure II.6 : Influence de la température sur la sélectivité de l'isomérisation

● chauffage conventionnel ○ chauffage micro-ondes

II.4. Conclusion

La question sur l'existence d'un effet d'activation non thermique spécifique des micro-ondes a été très controversée pendant ces dernières années. Dans le cas de notre réaction d'isomérisation, la réponse est clairement négative. Cette conclusion est en accord avec les faibles énergies que peuvent transmettre les micro-ondes. Une activation ne pourrait y avoir lieu que par une accumulation d'énergie dans le système, qui donnerait lieu à des zones de hautes énergie ou à un état d'activation élevé; cette théorie est aussi à exclure car la relaxation des molécules soumises à un champ micro-ondes est trop rapide pour permettre un tel phénomène.

Toutefois certains résultats de la littérature et notre étude laissent supposer l'existence d'effets thermiques non classiques ressemblant à une activation. L'exploration des phénomènes physiques, particuliers aux hautes fréquences, pourra aider à y voir plus clair. Pour comprendre pourquoi notre réaction n'a pas été accélérée ou activée par chauffage micro-ondes, nous avons mené une autre étude plus fondamentale afin de répondre à cette question. Cette étude est présentée dans le chapitre suivant et nous a permis à notre grande surprise de répondre à des questions de fond de l'activation et l'accélération micro-ondes et d'apporter des informations supplémentaires pour la compréhension de ces phénomènes.

Chapitre III

PREVISION DES REACTIONS DE SYNTHESE ORGANIQUE

ASSISTEES PAR MICRO-ONDES :

ACTIVATION MOLECULAIRE OU ACCELERATION PHYSIQUE

III.1. Introduction

Le domaine d'application des micro-ondes en chimie est à l'heure actuelle très vaste : synthèse organique, synthèse organométallique, synthèse inorganique, synthèse de composés d'intercalation, synthèse de composés de coordination, synthèse à l'état solide. Actuellement, l'application du chauffage micro-ondes dans les synthèses chimiques s'oriente vers deux voies de recherche. La première est la réalisation des réactions chimiques difficiles ou impossibles avec d'autres méthodes permettant d'accéder à des niveaux thermiques et/ou des temps de réactions considérablement réduits. La seconde voie est la mise en évidence d'une activation spécifique par les micro-ondes. Les effets observés par rapport à un chauffage classique posent la question de savoir si ce sont les gradients de températures enregistrés qui sont à l'origine de ces différences ou si une activation au niveau moléculaire est possible. C'est certainement l'évocation de ce dernier thème dans de nombreuses publications contradictoires, qui entretient une polémique sur l'existence d'une activation non thermique des réactions chimiques. En ce qui concerne le premier axe, plusieurs centaines de publications à ce jour traitent de synthèse tous azimuts. Le second axe demeurait encore flou il y a quelques années, car la comparaison thermique/micro-ondes n'était pas effectuée dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques. Or, à ce jour, avec notamment des mesures de température fiables, des travaux plus précis ont été réalisés.

La principale question que se pose les chimistes dans ce domaine est pourquoi certaines réactions sont accélérées par les micro-ondes comme l'estérification d'acides gras [23], l'acylation d'éthers aromatiques [24] ou bien la réaction de Diels-Alder [25], alors que d'autres ne le sont pas comme l'arylation des alcènes [26], l'hydrolyse des sucres [27], la cyclisation du citronellal [28], ou bien l'isomérisation du *m*-xylène.

Pour répondre à ce type de question, nous avons entrepris la mise au point d'un modèle de calcul basé sur les équations chimiques reconnues comme celle de l'équation d'Arrhenius et sur les observations expérimentales, afin de réaliser des prévisions des réactions de synthèse organiques assistées par micro-ondes. Notre but est de répondre à des questions souvent posées par les industriels ou les chercheurs du secteur de la synthèse organique : « Ma réaction dure 7 jours, est ce qu'elle pourra se faire en quelques minutes sous micro-ondes », ou bien : « Pourquoi ma réaction n'est pas accélérée par micro-ondes alors qu'il y a des milliers d'articles qui trouvent des accélérations sous micro-ondes ».

III.2. Paramètres influant la synthèse organique sous chauffage micro-ondes

III.2.1. Sur-ébullition des liquides sous chauffage micro-ondes

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des micro-ondes comme moyen de chauffage pour l'évaporation des liquides polaires. Les équipes d'Abtal et coll. [29] et de Roussy et coll. [30] ont montré l'existence d'un phénomène coopératif entre le rayonnement micro-ondes et le flux de matière qui prend naissance au sein du liquide irradié. Mais, c'est Mingos et Baghurst [31] qui furent les premiers à s'intéresser à l'ébullition des solvants sous micro-ondes et à rapporter des résultats surprenants faisant état d'une montée de la température de divers liquides organiques, chauffés par micro-ondes à pression atmosphérique, au delà de leur point d'ébullition.

Les seules explications données par ces chercheurs, sur le phénomène coopératif entre le rayonnement micro-ondes et le flux de matière ou de ces effets de surchauffe des liquides, étaient souvent d'un point de vue purement physique : le manque de germes de nucléation ou bien la différence de transfert d'énergie entre les systèmes de chauffage conventionnel et le chauffage micro-ondes.

Nous avons par le passé entrepris une étude afin de comprendre, maîtriser et utiliser ce phénomène de sur-ébullition et d'évaporation des produits organiques sous chauffage micro-ondes [32]. Il est apparu que la température d'ébullition de divers produits organiques liquides sous chauffage micro-ondes était de 10°C à 40°C supérieure à celle de sa température d'ébullition propre à pression atmosphérique. Le déroulement de cette surchauffe se produit en plusieurs étapes comme cela est présenté dans la figure III.1. Au début, le liquide formé d'éthanol pur et limpide s'échauffe d'une manière régulière avec une vitesse de chauffe de 2°C/s (étape AB).

Après que le liquide ait atteint une température supérieure au point d'ébullition théorique, nous remarquons la formation de stries fines dont le nombre augmentait avec l'accroissement de la température (étape BC). Le liquide se divise de plus en plus avec l'apparition de mouvements de convection du liquide à l'intérieur du réacteur constatés grâce au déplacement des stries. Au point C, on arrive à un seuil limite de formation des stries qui subdivisent le liquide en petits volumes. Ces derniers traduisent un mouvement de convection intense à l'intérieur du liquide. Cet état représente le retard à l'ébullition que subit

le liquide avant d'atteindre l'équilibre thermique. Ainsi, le liquide observé fait état d'un équilibre instable qui se rompt brusquement. Cette rupture est causée par la formation de bulles à la surface supérieure du liquide qui fait descendre cette montée en température à un palier de stabilisation (étape CD). La germination de bulles est totalement aléatoire au sein de la surface du liquide étudié, mais la température de masse du liquide reste constante (étape DE). En ajoutant de la pierre ponce (pierre très poreuse utilisée pour réguler l'ébullition par la formation de bulles), nous remarquons une chute rapide de la température qui se stabilise aux alentours de la température d'ébullition propre de l'éthanol (étape EF). Il faut noter que pour obtenir des mesures reproductibles, il faut veiller à la parfaite propreté et pureté du liquide utilisé, mais aussi à celle de toute l'installation (réacteur, réfrigérant, et sonde de température). Il est également recommandé de dégazer parfaitement le liquide avant les manipulations, sinon des bulles de gaz dissous apparaîtront faussant ainsi toute mesure.

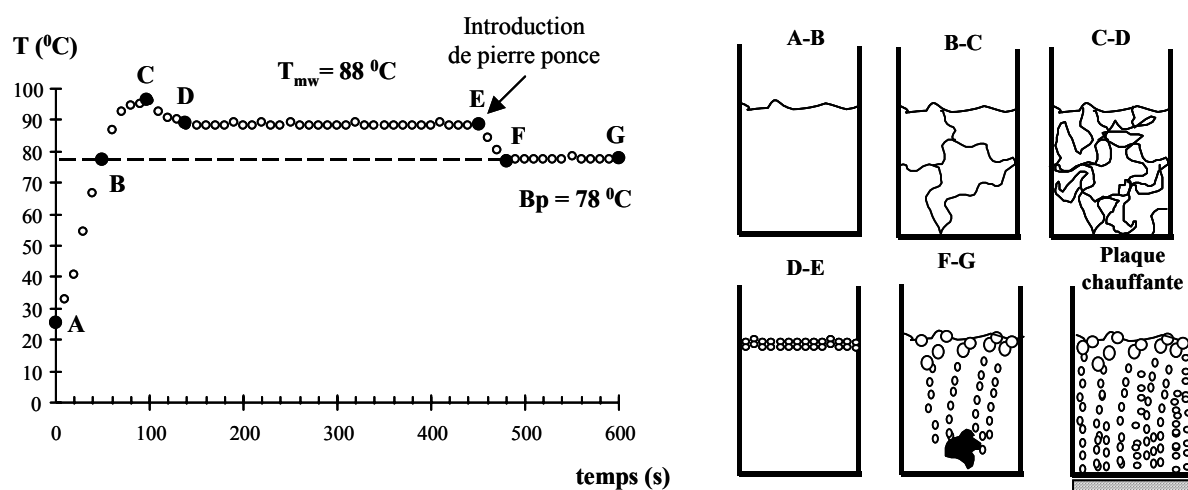


Figure III.1 : Chauffage de l'éthanol par micro-ondes

Dans le cas classique, la paroi contenant les sites de nucléation est chauffée à la température de saturation par un bain d'huile ou une résistance chauffante ; l'ébullition commence ainsi à la surface du réacteur où vont germer les nucléis. Par contre, sous champ micro-ondes, le profil de température du liquide irradié est inversé. Les parois du réacteur sont refroidies par l'air ambiant ce qui rend difficile la création de nucléi ; et comme tout système tend à l'équilibre, le liquide se surchauffe pour que la température de la paroi atteigne la valeur de la température de saturation pour qu'il y ait création de vapeur de liquide qui formeront des bulles de germination de l'ébullition.

Ces bulles contrairement à ce que l'on pensait, se forment à la surface libre du liquide, permettant une évacuation rapide de la chaleur en augmentant la surface d'échange grâce à une ébullition de surface.

Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés afin d'élucider ce phénomène : puissance micro-ondes, germes de nucléation, volume d'échantillon, structure du produit, longueur de la chaîne carbonée, pression... Nous avons aussi essayé de trouver une corrélation entre cette surchauffe sous chauffage micro-ondes et les constantes physico-chimiques, thermiques et électriques des produits organiques étudiés, mais, aucune relation directe n'a pu être trouvée pour expliquer le phénomène.

Bien que ce phénomène ouvre une nouvelle voie pour la synthèse et l'extraction sous hautes températures à pression atmosphérique, il n'est pas possible pour l'instant de le maîtriser et des dangers potentiels liés à son utilisation ne sont pas à exclure. Dans certains cas, nous avons observé une évaporation flash, rapide et instantanée, de tout le réacteur chauffé par micro-ondes au delà de sa température d'ébullition. D'autre part, ces résultats sont la preuve que travailler à ébullition, c'est à dire en synthèse organique au reflux, sous micro-ondes n'implique pas qu'on est à la même température que lors de l'ébullition avec un chauffage classique. Ainsi, une augmentation de température de 10°C peut accélérer la réaction d'un facteur de 2 ou 3.

III.2.2. Sélectivité et rapidité du chauffage par micro-ondes

Dans les milieux hétérogènes solide-gaz et solide-liquide, les micro-ondes présentent la spécificité d'être un chauffage sélectif. Les valeurs des constantes diélectriques des produits à chauffer influencent directement l'absorption des micro-ondes et ainsi la température du produit irradié. Le catalyseur généralement solide est formé de métaux précieux comme le platine ou le palladium dispersé sur une surface poreuse composée d'argiles ou de zéolithes. Ces catalyseurs ont une caractéristique commune : ils présentent de fortes pertes diélectriques et donc s'échauffent en général plus rapidement que le milieu réactionnel créant ainsi des zones de surchauffe locales. Les grains de catalyseur peuvent atteindre une température de 10°C à 50°C plus élevée que celle du milieu réactionnel. Dans le cas des mélanges hétérogènes solide-gaz, la différence de température entre le solide et le gaz peut atteindre 100 à 200°C.

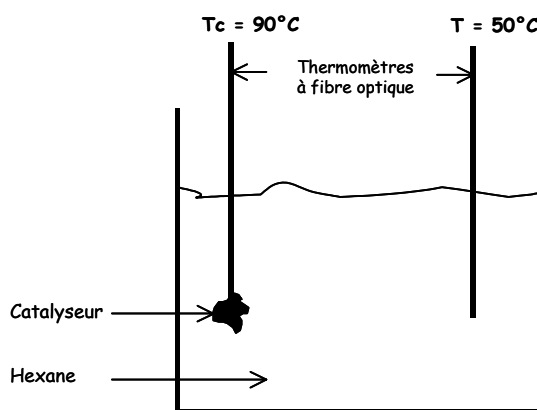


Figure III.2 : Chauffage sélectif grâce aux micro-ondes

Comme la réaction se fait à la surface du métal, la vitesse de la réaction est plus rapide sous irradiation micro-ondes que sous chauffage conventionnel à la même température de masse, mais à des températures locales différentes si on tient compte du site réactionnel du catalyseur. Cette sélectivité de chauffage, spécifique aux micro-ondes, permet d'atteindre des températures de réaction plus importantes que sous chauffage conventionnel. Les réactifs et les produits se trouvent à des températures plus basses que le site réactionnel, ce qui empêche une éventuelle dégradation thermique d'un produit pharmaceutique ou de chimie fine thermosensible. En plus, la quantité de catalyseur est souvent moins de 1% du mélange réactionnel, ce qui permet un gain considérable d'énergie en chauffant sélectivement le catalyseur et non pas le milieu réactionnel liquide ou gazeux.

Avec l'apparition de la chimie verte et les conditions de sécurité dans les laboratoires de plus en plus contrôlés, plusieurs chercheurs ont essayé de travailler en milieu "sec" sans solvant sous chauffage micro-ondes. Plusieurs supports solides ont été employés comme le graphite, l'alumine, bentonite, zéolithes ou la silice. Les supports, à faibles pertes diélectriques, ont été utilisés comme agents de confinement de la réaction. Les réactifs sont adsorbés dans les pores où entre les feuillettes des supports. En chauffant sous micro-ondes, on peut atteindre des températures de 100 à 200°C plus élevées que les températures d'ébullition propres des réactifs et produits générés. Les supports jouent le rôle de réacteur sous pression "cocote minute", en confinant les réactifs et les empêchant de sortir des pores et feuillettes des supports. Cela n'empêche pas que ces supports solides jouent aussi dans la plus part des cas le rôle de catalyseur. Dans le cas d'un chauffage conventionnel, ces supports s'échauffent très lentement et sont généralement des isolants à très faible conductivité thermique. Il faudrait attendre un temps assez long pour chauffer le support dans un four à moufle avec une consommation excessive d'énergie, et puis pour que la

chaleur atteint les réactifs adsorbés qui seront à une température inférieure ou égale à celle de l'adsorbant.

D'un autre côté, le graphite et les céramiques dissipatives obtenues à partir de mélange de terres rares sont utilisés pour leurs fortes pertes diélectriques et leurs échauffements rapides et intenses sous micro-ondes. Ils peuvent donc jouer le rôle de "convecteurs", la température de ces composés peut augmenter de 25°C à 400°C en moins d'une minute sous irradiation micro-ondes. Ceci revient donc à créer de façon artificielle au sein du milieu des forts gradients locaux de température en jouant sur les caractéristiques diélectriques des produits. Ces convecteurs sont l'équivalent solide sous micro-ondes d'un solvant polaire. Ils possèdent une structure lamellaire dans laquelle des feuillets sont reliés entre eux par des forces de Van Der Waals, permettant l'intercalation d'atomes et de molécules organiques et ainsi leur adsorption sur les surfaces solides du convecteur. Dans ce type de procédé, les réactifs sont confinés dans les convecteurs, mais c'est ces derniers qui vont avoir le rôle d'absorption et de transfert d'énergie micro-ondes vers le milieu réactionnel. Ce procédé permet donc d'atteindre des températures plus importantes que celles de la température d'ébullition ou de sublimation des réactifs et des produits en un temps très court et à pression atmosphérique. On assiste à une accélération spectaculaire de la vitesse de la réaction, mais aussi à une sélectivité accrue pour les réactions compétitives.

III.2.3. Pressions et températures induites par le chauffage micro-ondes

Dans les procédés de synthèse organique ou analytiques conventionnels, l'utilisation de la pression de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de bars est très limitée à cause des risques d'explosions des réacteurs en pyrex ou en acier inoxydables. Ces derniers peuvent affecter par la composition de leurs matériaux les réactions organiques par catalyse ou les procédés analytiques par une attaque acide sur les métaux affectant la crédibilité de l'analyse. Sous chauffage conventionnel, le contenant est important pour pouvoir véhiculer la chaleur de l'extérieur vers le milieu réactionnel et aussi de pouvoir résister à des fortes contraintes de pressions internes.

Sous chauffage micro-ondes, le milieu réactionnel (contenu) est l'élément le plus important. C'est lui qui absorbe les rayonnements micro-ondes et les convertit en chaleur. Il participe aussi à l'élévation de la pression qui est fonction de la température et de la chaleur de vaporisation du solvant selon la relation de Classius - Clapeyron. Le contenu est en général du Téflon transparent aux micro-ondes mais matière inerte chimiquement et pouvant

supporter des températures de plus de 250°C et des pressions de plus de 50 bars. D'autres nouveaux matériaux dérivés du Téflon permettent de dépasser ces limites.

L'utilisation des bombes en Téflon est propre aux micro-ondes, car le matériau est très mauvais conducteur thermique et commence à couler sous haute température de flamme. Par exemple, l'eau a une température d'ébullition de 100°C à pression atmosphérique, mais l'eau peut atteindre, sous chauffage micro-ondes, la température de 245 °C à une pression de 40 bars dans un réacteur fermé en Téflon.

Tableau III.1 : Influence de la pression sur la température d'ébullition de l'eau

P (bars)	Teb (°C)
1	100
2	120
5	152
10	180
20	210
30	230
40	245

Plusieurs articles ont fait référence à la mise en œuvre de réactions organiques assistées par micro-ondes sous pression dans un tube scellé en pyrex ou dans une bombe en Téflon. Les rendements de ces réactions sont certes supérieurs à ceux conduits sous chauffage conventionnel sous reflux à pression atmosphérique. Bien que les pressions atteintes sous chauffage micro-ondes soient de l'ordre de 5 à 300 bars, elles sont insuffisantes pour influencer directement la réaction. Il faudrait des pressions aux alentours de 10000 bars pour réduire les volumes réactionnels entre molécules réactives et générer une activation moléculaire. Cette accélération ne provient pas de la pression mais simplement de l'augmentation de la température du milieu réactionnel.

III.3. Différents types de synthèses assistées par chauffage micro-ondes

III.3.1. Réactions en milieu homogène

III.3.1.1. Effet cinétique

La méthode la plus classique et la plus rigoureuse pour étudier l'influence du mode de chauffage sur une réaction chimique est de comparer directement les cinétiques dans les mêmes conditions opératoires aussi bien la température que la pression. Cette voie a été suivie pour l'étude de la réaction d'hydrolyse des nitriles par l'acide phtalique, et plus particulièrement du phényle acétonitrile sous pression (4 bars) et à pression atmosphérique qui conduit à la préparation d'acides carboxyliques. Les rendements de la réaction en acide en fonction du temps pour le chauffage classique et micro-ondes, à la pression atmosphérique et sous pression sont rapportés sur la figure III.3.

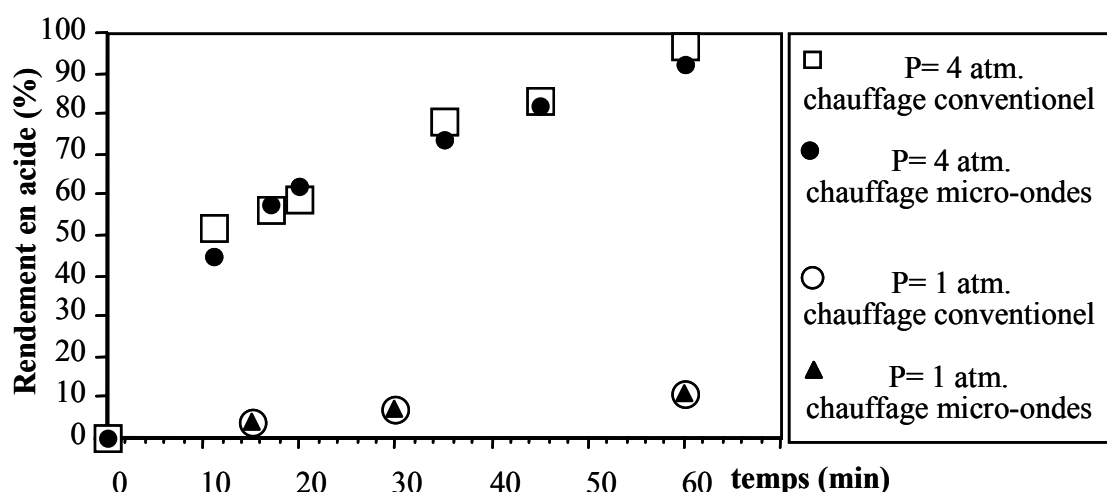


Figure III.3 : Cinétique de la réaction d'hydrolyse du phénylacétonitrile [33]

La réaction d'hydrolyse du phényle acétonitrile avec l'acide phtalique suit la même cinétique sous les deux modes de chauffage, micro-ondes et conventionnel, que ce soit à pression atmosphérique ou bien sous pression en réacteur fermé. En réacteur fermé, nous observons que la totalité du phényle acétonitrile a été hydrolysée en une heure de réaction seulement alors qu'il faut près de 7 jours de réaction à pression atmosphérique pour atteindre ces conversions et rendements. Cette accélération de la réaction est due essentiellement à un effet de température induit par la pression au sein du réacteur.

III.3.1.2. Effet thermique

Un des atouts majeurs du chauffage micro-ondes est l'inversion du gradient de température par rapport au chauffage classique au cours duquel la chaleur est transmise au produit à partir de la paroi. La première conséquence est l'absence de dégradation des produits à haute température. La figure III.4 montre l'effet de la température sur la sélectivité de la réaction d'hydrolyse du phényle acétonitrile par l'acide phtalique, pour un temps de réaction fixe d'une heure. En réacteur fermé et pour des hautes températures supérieures à 280°C, la sélectivité de l'hydrolyse (rapport acide sur (acide + amide)) diminue à cause d'une dégradation thermique des produits de la réaction sous chauffage conventionnel. L'acide carboxylique subit une décarboxylation suivie de la formation de goudrons. Cette baisse de sélectivité est moins importante sinon nulle sous chauffage micro-ondes, qui constitue ainsi un moyen de chauffage plus doux dans des conditions extrêmes.

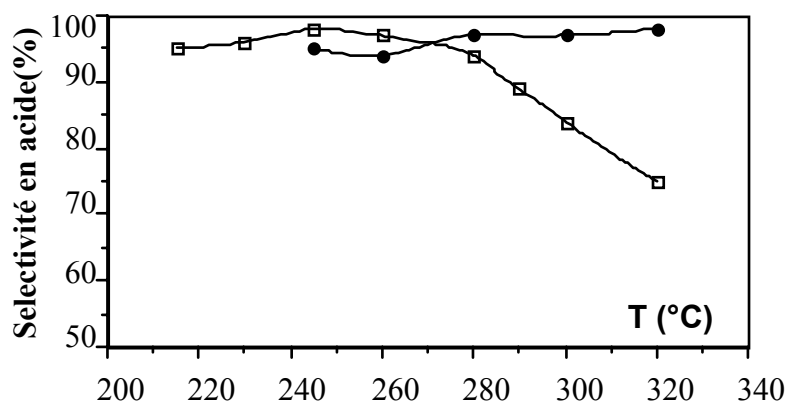


Figure III.4 : Effet de la température sur la sélectivité de la réaction d'hydrolyse des nitriles sous chauffage conventionnel (□) et micro-ondes (●) [33]

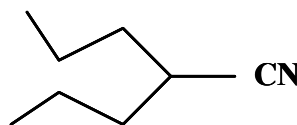
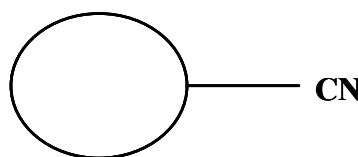
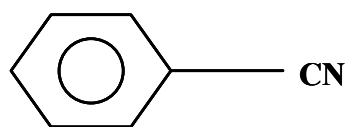
Cette différence notable entre les deux modes de chauffage est due à la nature de leur mode de transfert de chaleur. Dans le cas du chauffage conventionnel, le transfert de chaleur a lieu de l'extérieur du réacteur vers le mélange réactionnel, à travers les parois du réacteur. En conséquence, la surchauffe des parois du réacteur est nécessaire pour maintenir une température de masse constante à l'intérieur du réacteur. On peut donc penser que le chauffage conventionnel engendre une décarboxylation plus forte du produit par les surchauffes thermiques imposées à la paroi.

III.3.1.3. Effet d'antenne

Cette notion de "groupe - antenne" a été introduite par Laurent et coll. [34] dans une recherche d'un effet micro-ondes non thermique. Il s'agit d'introduire dans la molécule un groupe polaire dont l'excitation par les micro-ondes pourrait induire un "effet d'activation spécifique" à l'échelle moléculaire. Il nous a paru intéressant d'appliquer ce concept à notre réaction type en utilisant divers nitriles présentant des radicaux particuliers et plus précisément des radicaux polaires ou apolaires qui seraient plus ou moins 'sensibles' aux micro-ondes. Pour les nitriles testés, ayant des géométries différentes (alkyls linéaires ou ramifiés, aryles) et de propriétés chimiques et physiques différentes possédant des groupements fonctionnels (hydroxy, chloro, ester) aucun effet spécifique n'a été détecté ni sur le rendement, ni sur la sélectivité (rapport acide sur (acide+ amide)) ou bien sur la cinétique de la réaction.

Tableau III.2 : Effet des groupes – antennes sur le déroulement de la réaction d'hydrolyse à sec des nitriles sous chauffage micro-ondes (MW) et conventionnel (CV) [33]

Nitrile (R-CN)	Rendement (%)		Sélectivité (%)	
	M.O.	C. C.	M. O.	C. C.
PhCH ₂ -CN	91	96	95	98
Ph-CN	73	71	98	100
C ₄ H ₉ -CN	89	91	93	95
(C ₃ H ₇) ₂ CH-CN	73	74	94	96
<i>p</i> -HOPh-CN	70	70	84	85
ClC ₂ H ₄ -CN	72	72	88	89
HOC ₂ H ₄ -CN	64	65	78	80



III.3.1.4. Effet spécifique

Dans la quête d'un effet d'activation spécifique "non thermique" hypothétique du chauffage micro-ondes, les chercheurs ont occulté les effets thermiques propres à ce mode de chauffage électromagnétique. La preuve est l'application du phénomène de sur-ébullition micro-ondes pour la conduite de réactions chimiques. Sous chauffage micro-ondes et à pression atmosphérique, les synthèses sont opérées à une température de 10°C à 40°C au delà de la température maximale obtenue sous chauffage conventionnel. Les temps de réaction de plusieurs réactions, comme la cyclisation, l'estérification ou la réaction de cyclo-addition de Diels-Alder ont pu être réduit, de quelques heures sous chauffage conventionnel, à quelques minutes sous chauffage micro-ondes.

Un exemple type d'accélération spécifique par effet thermique micro-ondes a été observé lors de l'étude de la réaction de cyclisation du (+)- citronellal en isopulégols. Sous conditions opératoires conventionnels, la température d'ébullition du citronellal (180°C) impose la limite de la mise en route de la réaction. Sous chauffage micro-ondes, cette température est élevée de 35°C grâce à au phénomène de sur-ébullition micro-ondes. Bien que les cinétiques de la réaction sous chauffage conventionnel et micro-ondes suivent parfaitement la loi d'Arrhenius, avec des énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels similaires, le chauffage micro-ondes permet d'accéder, à pression atmosphérique, à des températures supérieures à la température d'ébullition du milieu réactionnel. A cette température de sur-ébullition micro-ondes, le milieu réactionnel atteint un état thermodynamiquement instable permettant une accélération thermique de la réaction. Sous chauffage conventionnel, ces températures de sur-ébullition sont trop instables et une vaporisation instantanée du milieu réactionnel est souvent rencontrée. Ce qui équivaut à dire que la réaction à pression atmosphérique sous micro-onde est aussi efficace qu'une réaction sous pression sous chauffage conventionnel.

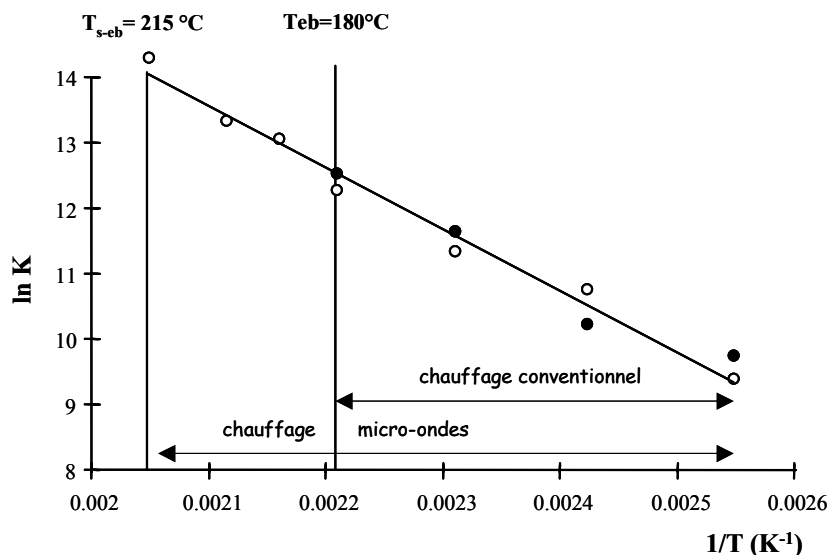


Figure III.5 : Cinétique de la réaction de cyclisation du (+)- citronellal en distéréoisomères de l'isopulégol sous chauffage micro-ondes (○) et conventionnel (●) [35]

III.3.2 Réactions en milieu hétérogène

Dans les procédés de synthèses industriels, la majorité des réactions sont mises en œuvre en présence d'un catalyseur solide. Dans ces conditions d'hétérogénéité de milieu, les micro-ondes jouent un rôle de chauffage sélectif spécifique. La différence des propriétés diélectriques entre les réactifs et le catalyseur permet un gain de température intrinsèque de plusieurs dizaines de degrés. Il apparaît ainsi clairement un effet spécifique du chauffage micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel, lorsque la réaction est conduite en milieu hétérogène avec un catalyseur sous forme solide. Le modèle de réaction choisie est l'estérification en présence d'un catalyseur soluble en phase homogène et un catalyseur solide insoluble. Ces expériences comparatives ont été conduites dans les mêmes conditions opératoires, en particulier, la température de masse du système est identique. Les résultats les plus significatifs sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Influence du mode de chauffage sur les cinétiques et les rendements des réactions d'estérification en milieu homogène et hétérogène [23]

Réactifs	Catalyseur (phase)	T(°C)	Temps (min)	Rendement (%)		k (10 ³ s ⁻¹) constante de vitesse	
				M. O.	C. C.	M. O.	C. C.
Acide acétique et propanol	H ₂ SO ₄ (homogène)	80	60	85	85	2,1	2,0
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ sur montmorillonite (hétérogène)	80	120	95	86	1,15	0,59
Acide stéarique et n-butanol	PTSA (homogène)	140	60	89	88	0,95	0,94
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ sur montmorillonite (hétérogène)	140	120	97	83	0,32	0,21
Acide stéarique et n-butanol	PTSA (homogène)	140	60	19	20	0,05	0,05
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ sur montmorillonite (hétérogène)	140	120	23	16	0,036	0,024

M.O. : chauffage micro-ondes ; C.C. : chauffage conventionnel ;
PTSA : acide *p*-toluènesulfonique.

Il apparaît clairement un effet du chauffage micro-ondes par rapport au chauffage classique lorsque la réaction est conduite avec un catalyseur sous forme solide. Ces catalyseurs ont une caractéristique commune : ils présentent de fortes pertes diélectriques et donc s'échauffent en général plus rapidement que le milieu réactionnel créant ainsi des zones de surchauffe locales. Il semble donc qu'une hypothèse possible pour expliquer l'origine de cette augmentation du rendement soit l'existence de fortes hétérogénéités en température au sein du milieu. Il serait donc intéressant de pouvoir mesurer la température à la surface du grain de catalyseur introduit dans le milieu.

La vitesse de réaction et la température de réaction sont liées grâce à l'équation d'Arrhenius : $k = A \exp(-E_a/RT)$. Pour deux températures différentes, le rapport entre leurs vitesses de réactions respectives est donné par l'équation : $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$.

Il apparaît que sous chauffage micro-ondes, il existe une apparente élévation de la température autour du catalyseur d'une valeur de 10 °C.

Une expérience originale a été mise en place afin de conforter cette idée. Il s'agit de soumettre dans un premier temps uniquement la solution liquide aux radiations micro-ondes, le catalyseur solide étant chauffé de manière classique le tout fonctionnant en système de recyclage fermé isolé thermiquement. La deuxième expérience consiste à introduire le milieu réactionnel avec le catalyseur solide dans le réacteur micro-ondes comme cela est schématisé sur la figure III.6. Les résultats laissent clairement apparaître que l'augmentation du rendement est seulement obtenue lorsque le catalyseur solide est soumis aux radiations micro-ondes, ce qui tend à confirmer l'hypothèse annoncée.

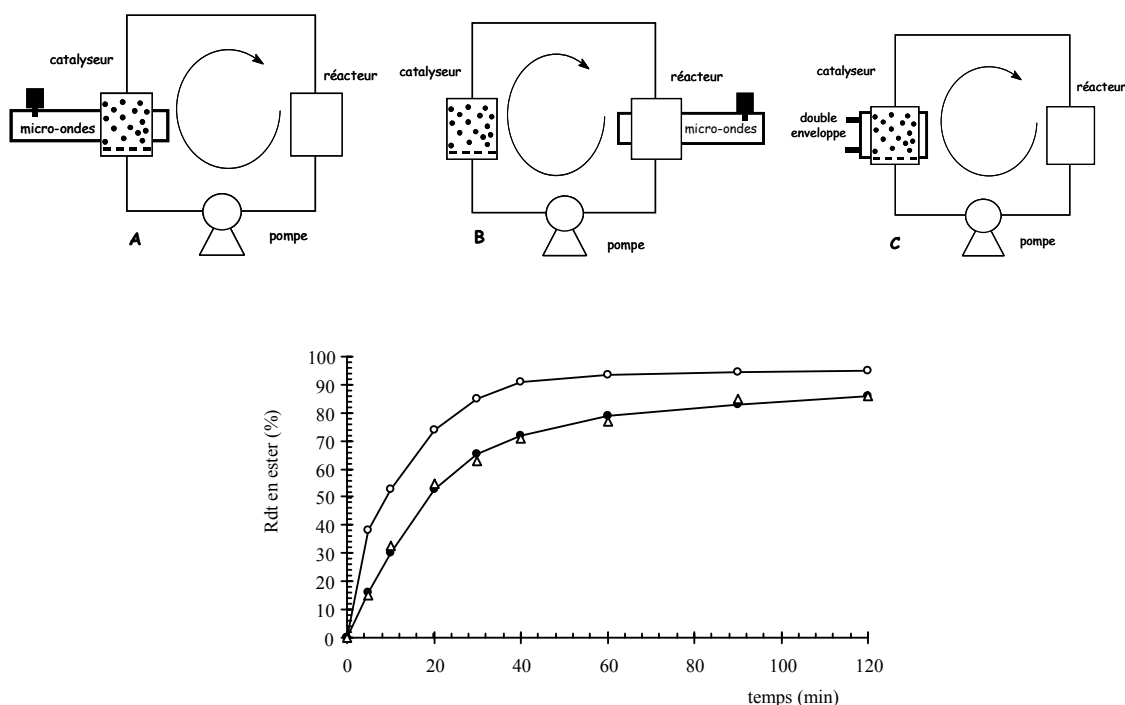


Figure III.6 : Effet de la localisation du catalyseur solide sur l'estérification

(○) A (Δ) B (●) C

III.3.3. Réactions en milieu 'sec'

Loupy et coll. [36] ont été les premiers à développer une nouvelle méthode de synthèse à "sec" sans solvant sous chauffage micro-ondes. Ce procédé a pour objectif une nouvelle chimie dite 'verte' avec un meilleur respect de l'environnement. Le milieu réactionnel est formé de réactifs et de supports solides. Plusieurs supports solides sont employés comme le graphite, l'alumine, bentonite, zéolithes ou la silice. Les supports sont

utilisés pour leur échauffement rapide et intense sous micro-ondes et comme agents de confinement de la réaction. Les supports jouent ainsi un double rôle de “convecteur d'énergie” où la température peut augmenter de 25°C à 400°C en moins d'une minute sous irradiation micro-ondes, et aussi le rôle de réacteur sous pression, en confinant les réactifs et les empêchant de sortir des pores et feuillets des supports.

La réaction choisie est la réaction de pyrolyse de l'urée en acide cyanurique qui met en jeu un seul réactif solide. Les micro-ondes présentent un grand intérêt pour ce procédé de synthèse pour leurs rapidité et sélectivité de chauffage. Plusieurs problèmes sont rencontrés durant le procédé conventionnel. Le mélange réactionnel présente une très faible conductivité thermique, il n'est pas possible d'élever la température du milieu car l'acide cyanurique se présente sous la forme d'un solide ignifuge et infusible qui se décompose à une température supérieure à 300°C. de plus, l'adhésion des produits de la réaction aux parois des réacteurs limite le transfert thermique. La transformation de l'urée en acide cyanurique s'opère en plusieurs stades. Initialement, l'urée fond en formant un liquide visqueux ; la réaction ne se produit qu'à partir de 136°C, température à laquelle on observe un dégagement gazeux d'ammoniac et ce jusqu'à atteindre 250°C. Le milieu ensuite s'épaissit et se solidifie.

La pyrolyse de l'urée par micro-ondes en présence du graphite a permis d'éviter les désavantages des méthodes traditionnelles : mauvais transfert de chaleur dans la masse, excès de chauffage qui dégrade les produits, problème d'adhésion de la gangue aux parois. Différents dispositifs micro-ondes expérimentaux traitant de quantités variables de produit ont été utilisés pour la réalisation de cette synthèse. Il apparaît clairement un effet du chauffage micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel lorsque la réaction est conduite en milieu hétérogène en présence de graphite (tableau III.4). Ce convecteur solide présente de fortes pertes diélectriques et donc s'échauffe en général plus rapidement que le milieu réactionnel créant ainsi des zones de surchauffe locales. Il semble donc qu'une hypothèse possible pour expliquer l'origine de l'augmentation du rendement soit l'existence de fortes hétérogénéités en température au sein du milieu. Il serait donc intéressant de pouvoir mesurer la température à la surface du grain de catalyseur introduit dans le milieu. La vitesse de réaction et la température de réaction sont liées grâce à l'équation d'Arrhenius : $k = A \exp(-E_a/RT)$. Pour deux températures différentes, le rapport entre leurs vitesses de réactions respectives est donné par l'équation : $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$. Il apparaît que sous chauffage micro-ondes, il existe une apparente élévation de la température autour du graphite d'une valeur de 11 ± 1 K.

Tableau III.4 : Pyrolyse de l'urée sous chauffage micro-ondes (MO) et conventionnel (CC) [37]

Phase (réactifs)	T(°C)	Temps (min)	Rendement (%)	Sélectivité (%)	k (10³ s⁻¹)
Phase homogène					
(urée 20 g)					
Chauffage M.O.	200	30	68,4	73,6	8,8
Chauffage C.C.	200	30	67,9	72,2	8,7
Chauffage M.O.	200	1	5,2	20,2	8,8
Chauffage C.C.	200	1	4,5	30,3	8,7
Phase hétérogène					
(urée 20 g + graphite 5g)					
	300	3	61,2	93,5	12028
Chauffage M.O.	300	3	15,2	45,6	7156
Chauffage C.C.	300	1	9,9	56,3	21,9
Chauffage M.O.	300	1	4,6	33,6	8,7
Chauffage C.C.					

III.4. Question fondamentale sur la chimie sous micro-ondes : activation chimique et accélération physique ?

Du point de vue de la chimie quantique, l'énergie quantique associée au chauffage micro-ondes, d'une fréquence de 2450 MHz, est de l'ordre de $1.62 \cdot 10^{-24}$ J (10^{-5} eV). Elle est très inférieure aux énergies d'activation chimique : 13 eV pour la liaison covalente OH, 5 eV pour la liaison hydrogène, moins de 2 eV pour les liaisons de Van Der Waals et mêmes inférieures à l'énergie du mouvement Brownien à 37°C (0.027 eV). Bien qu'il soit admis que les effets directs au niveau moléculaire du type photochimique sont exclus, il existe encore une polémique concernant l'attribution de ces résultats positifs des micro-ondes sur les réactions de synthèse organique soit à des effets non-thermiques soit à des effets purement thermiques.

Pour les effets non-thermiques, trois théories ont été émises selon lesquels on aurait soit une diminution de l'énergie d'activation (l'énergie d'activation sous chauffage micro-ondes serait inférieure à celle sous chauffage conventionnel), soit à une augmentation des chocs efficaces (on aurait une augmentation du facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius) ou bien à l'orientation des dipôles (une meilleure promiscuité entre sites actifs). Pour les effets purement thermiques, il s'agit d'observations et de mesures expérimentales comme par exemple le phénomène de sur-ébullition (la température d'ébullition sous chauffage micro-ondes peut être de 40°C supérieure à la température d'ébullition classique), l'augmentation de la pression (à une pression de 10 bars l'eau va bouillir à 200°C au lieu de 100°C en ébullition atmosphérique), ou bien le chauffage sélectif (une différence de 50°C peut être observée entre le liquide et le catalyseur irradié).

Du point de vue expérimental, il est mis en évidence l'absence d'effets spécifiques pour les réactions en milieu homogène menées dans les mêmes conditions opératoires de pression et de température, et l'existence d'une augmentation de rendement seulement pour les réactions en milieu hétérogène, due à un échauffement local des particules solides ou un effet de pression par confinement de la réaction.

Les réductions des temps de réactions chimiques, ainsi que l'augmentation des rendements, sont dues pour la plupart des cas non pas à un effet d'activation au niveau moléculaire par les micro-ondes, mais à un effet d'accélération de la vitesse de la réaction grâce à l'augmentation de la température.

Ceci a été mis en évidence expérimentalement par la modification de la valeur de la température d'ébullition de solvants, la création de points chauds à la surface des catalyseurs solides et le confinement de la réaction dans les pores ou bien entre les feuillets des supports convecteurs et/ou adsorbants.

Une réaction chimique assistée par micro-ondes peut être conduite sous différents protocoles opératoires conduisant à des augmentations de température sous chauffage micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel. La figure III.7 résume les différents phénomènes observés au cours d'une réaction chimique réalisée sous micro-ondes selon certaines conditions expérimentales (milieu homogène, milieu hétérogène ou milieu sec).

En milieu homogène, les micro-ondes peuvent induire soit une sur-ébullition à pression atmosphérique, ou bien une augmentation de la température d'ébullition avec l'augmentation de la pression dans un réacteur fermé. Ces mêmes effets peuvent avoir lieu soit pour des réactions en milieu "sec" ou dans un solvant polaire de préférence. En milieu hétérogène, on peut s'attendre à la création de points chauds localisées sur les grains solides de catalyseurs, combinée ou non à l'augmentation de la pression et de la température en réacteur fermé. Les micro-ondes peuvent voir un effet de confinement pour les réactions supportées sur des adsorbants tels que les argiles. Dans le cas de l'utilisation de convecteurs, les micro-ondes agissent sur le chauffage rapide du milieu réactionnel et sur le confinement de la réaction.

En général, selon le protocole expérimental choisi, une réaction soumise au chauffage micro-ondes peut atteindre des températures de 10°C à 100°C supérieures à la température maximale atteinte sous chauffage conventionnel. Ces températures sont propres au phénomène du chauffage micro-ondes, et ne peuvent ainsi pas être atteintes ou réalisées dans les conditions conventionnelles.

Bien qu'il y ait une multitude de théories et d'articles scientifiques penchant vers une activation moléculaire des réactions soumises aux micro-ondes, nous avons choisi un autre chemin par notre culture de génie des procédés. Les théories d'activation sont toutes basées sur des suppositions et des calculs quantiques des orbitales moléculaires. Nous avons choisi d'explorer une nouvelle voie qui n'a jamais été étudiée, notre culture de génie des procédés associée à celle de la chimie sous micro-ondes permettra peut être de sortir une nouvelle théorie dans un secteur de chimie fine fortement dominé par les européens et les américains.

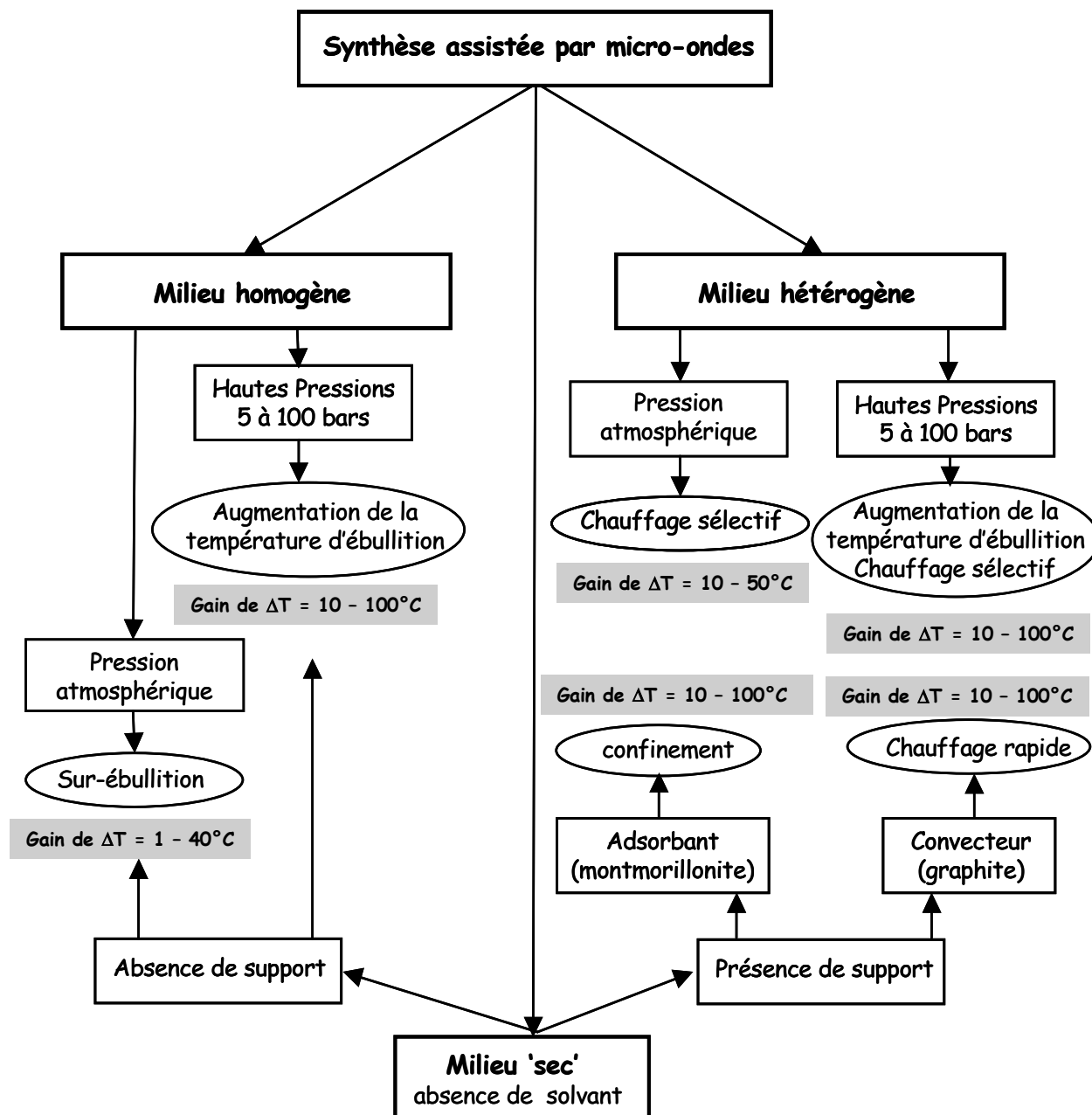


Figure III.7 : Bilan récapitulatif des différentes conditions expérimentales rencontrées lors des réactions de synthèse organique sous micro-ondes

III.5. Prédiction des réactions chimiques assistées par chauffage micro-ondes : mise au point d'un modèle de calcul pour les cinétiques des réactions sous micro-ondes

La cinétique chimique est une science purement expérimentale. La loi d'Arrhenius conditionne les vitesses de réactions tout à la fois à la valeur de l'énergie d'activation, du facteur de fréquence et de la température du milieu réactionnel :

$$k = A \exp (- E_{\text{act}} / RT)$$

E_{act} : énergie d'activation

k : constante de vitesse

T : température de réaction

A : facteur de fréquence

R : constante des gaz parfaits

Par application de cette loi d'Arrhenius, on détermine les valeurs de E_{act} et A pour une réaction donnée à partir d'expériences cinétiques effectuées à différentes températures. On a pu connaître ainsi les énergies d'activation d'un très grand nombre de réactions de chimie organique. Il existe une autre relation entre la valeur de l'énergie d'activation et celle du coefficient de température, qui mesure l'augmentation relative de la constante de vitesse pour une élévation de température de ΔT :

$$\ln (k_T) = \ln (A) - E_{\text{act}} / (R * T)$$

$$\ln (k_{T+\Delta T}) = \ln (A) - E_{\text{act}} / (R * (T+\Delta T))$$

On en déduit :

$$\ln (k_{T+\Delta T} / k_T) = \Delta T * E_{\text{act}} / (R * T * (T+\Delta T))$$

Il est généralement admis, dans les manuels de cinétique chimique, que le coefficient de température $k_{T+\Delta T} / k_T$ est doublé si on élève la température d'une réaction de $\Delta T = 10^\circ\text{C}$. Cette supposition est fautive et induit à des conclusions erronées souvent rencontrées dans des articles scientifiques. Elle n'est valable que pour une valeur d'énergie d'activation donnée et à une température donnée. Elle ne s'applique donc pas à l'ensemble des réactions chimiques.

Le présent travail permet une synthèse des résultats que nous avons obtenu, mais permet aussi d'avoir un autre regard sur les résultats de la bibliographie sur les réactions de synthèse organique assisté par micro-ondes. En reprenant le concept de coefficient de température, et en l'appliquant aux réactions accélérées par chauffage micro-ondes grâce à

une élévation de température induite par une sur-ébullition, une pression, des points chauds ou un confinement, nous avons pu mettre en avant un coefficient d'accélération micro-ondes noté

$$M = k_{MO} / k_{Conv.} = k_{T+\Delta T} / k_T$$

Ce facteur M serait le rapport entre la vitesse de la réaction sous chauffage micro-ondes (à une température $T + \Delta T$) et la vitesse de la réaction sous chauffage conventionnel (à une température T). Ce coefficient M est équivalent au coefficient de température, sauf que la différence de température ΔT traduit l'augmentation de la température du milieu réactionnel sous chauffage micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel. Pour les réactions d'ordre 1, ce coefficient d'accélération micro-ondes traduit aussi le rapport entre le temps de réaction sous chauffage conventionnel et le temps de réaction sous micro-ondes :

$$M = t_{réact. (Conv.)} / t_{réact. (MO)}.$$

Le tableau III.5 permet la prévision du coefficient d'accélération sous chauffage micro-ondes de synthèses organiques en fonction de la température de travail sous chauffage conventionnel, de l'énergie d'activation propre de la réaction chimique étudiée, et de la l'augmentation de la température estimée sous chauffage micro-ondes en fonction du mode opératoire choisi.

Les réactions chimiques possédant des fortes énergies d'activations, supérieures à 100 kJ/mole, sont celles qui sont les plus susceptibles à être accélérée par micro-ondes. Pour des faibles valeurs d'énergie d'activation, il faut un gradient de température important pour qu'on observe une différence entre le chauffage conventionnel et micro-ondes. Le coefficient M tend à diminuer quand la température s'élève. On pourrait donc s'attendre à des accélérations spectaculaires pour des réactions de synthèse se faisant à des températures basses sous chauffage conventionnel à cause par exemple de la température d'ébullition imposée par le solvant (méthanol 65°C, éthanol 78°C...) ou bien pour ne pas dégrader les produits thermosensibles.

Pour qu'une réaction soit accélérée d'une façon spectaculaire par micro-ondes, il faut qu'elle possède une énergie d'activation élevée, qu'elle aie une température de réaction sous chauffage conventionnel la plus basse possible, et qu'elle puisse être mise en œuvre sous chauffage micro-ondes dans des conditions permettant un fort gradient thermique.

Le tableau III.6 traduisant le facteur d'accélération micro-ondes permet non seulement de prévoir les constantes de vitesses sous chauffage micro-ondes, mais aussi les temps de réaction et les rendements. En prenant comme exemple une réaction d'ordre 1, on peut avoir le temps de réaction ainsi que les rendements obtenus :

	Réactif	→	Produit
t=0	a		0
t=t	a-x		x

La vitesse de réaction d'ordre 1 s'écrit : $v = k * (a-x)$

En intégrant, on trouve l'équation cinétique :

$k_T * t = \text{Ln} (a / (a-x))$ pour le chauffage conv.

$k_{T+\Delta T} * t = \text{Ln} (a / (a-x))$ pour le chauffage MO.

Le temps de demi-réaction permettant d'avoir un rendement de 50% ($x/a = 0,5$) est égal à :

$(t_{1/2})_{\text{conv}} = \text{Ln} (2) / k_T$ pour le chauffage conv.

$(t_{1/2})_{\text{MO}} = \text{Ln} (2) / k_{T+\Delta T}$ pour le chauffage MO.

Le temps permettant d'avoir une conversion et un rendement de 90% ($x/a = 0,9$) est égal à :

$(t_{9/10})_{\text{conv}} = \text{Ln} (10) / k_T$ pour le chauffage conventionnel.

$(t_{9/10})_{\text{MO}} = \text{Ln} (10) / k_{T+\Delta T}$ pour le chauffage micro-ondes.

Le rendement de la réaction peut être calculé à n'importe quel temps de la réaction :

$\text{Rdt} (\%)_{\text{conv}} = x/a * 100 = (1 - \exp (-k_T * t)) * 100$

$\text{Rdt} (\%)_{\text{MO}} = x/a * 100 = (1 - \exp (-k_{T+\Delta T} * t)) * 100$

Donc si une réaction organique ayant une énergie d'activation de 100 kJ/mole et un temps de réaction total de 7 jours à 100°C sous chauffage conventionnel, elle s'effectuera en 3 jours en sur-ébullition micro-ondes ($T_{\text{MO}}=110^\circ\text{C}$; $\Delta T=10^\circ\text{C}$), en 4 heures en milieu sec confiné ($T_{\text{MO}}=150^\circ\text{C}$; $\Delta T=50^\circ\text{C}$) et en 11 minutes dans un réacteur sous pression ou bien confinée dans un convecteur ($T_{\text{MO}}=200^\circ\text{C}$; $\Delta T=100^\circ\text{C}$). Par contre, une réaction organique ayant une énergie d'activation de moins de 20 kJ/mole, l'effet micro-ondes sur l'accélération, bien qu'il existe infiniment, ne pourra pas être mesurée.

Tableau III.5 : Prédiction des constantes de vitesses des réactions chimiques assistées par chauffage micro-ondes

Eact. (J/mole)	température de réaction T = 50 °C			température de réaction T = 100 °C			température de réaction T = 200 °C			température de réaction T = 400 °C		
	$\Delta T = T_{MO} - T_{Conv.}$			$\Delta T = T_{MO} - T_{Conv.}$			$\Delta T = T_{MO} - T_{Conv.}$			$\Delta T = T_{MO} - T_{Conv.}$		
	$\Delta T = 10$	$\Delta T = 50$	$\Delta T = 100$	$\Delta T = 10$	$\Delta T = 50$	$\Delta T = 100$	$\Delta T = 10$	$\Delta T = 50$	$\Delta T = 100$	$\Delta T = 10$	$\Delta T = 50$	$\Delta T = 100$
20 000	1	3	6	1	2	4	1	2	2	1	1	2
40 000	2	7	34	1	5	15	1	3	6	1	2	3
60 000	2	20	197	2	10	60	1	4	14	1	2	4
80 000	2	54	1144	2	21	234	2	7	35	1	3	6
100 000	3	147	6656	2	45	914	2	11	85	1	3	10
120 000	4	399	38716	3	97	3572	2	18	205	1	4	16
140 000	5	1084	225182	3	208	13966	2	30	499	1	6	25
160 000	6	2942	1309730	4	445	54604	2	49	1213	2	7	40
Coefficient d'accélération micro-ondes $M = k_{MO} / k_{Conv.} = k_{T+\Delta T} / k_T$												

Tableau III.6 : Prédiction des temps de réactions chimiques assistées par chauffage micro-ondes pour une réaction sous chauffage conventionnel avec un temps de réaction de référence de 8 heures (temps 0 veut dire réaction instantanée)

Eact. (J/mole)	température de réaction T = 50 °C			température de réaction T = 100 °C			température de réaction T = 200 °C			température de réaction T = 400 °C		
	$\Delta T = T_{MO} - T_{Conv.}$			$\Delta T = T_{MO} - T_{Conv.}$			$\Delta T = T_{MO} - T_{Conv.}$			$\Delta T = T_{MO} - T_{Conv.}$		
	$\Delta T = 10$	$\Delta T = 50$	$\Delta T = 100$	$\Delta T = 10$	$\Delta T = 50$	$\Delta T = 100$	$\Delta T = 10$	$\Delta T = 50$	$\Delta T = 100$	$\Delta T = 10$	$\Delta T = 50$	$\Delta T = 100$
20 000	23028	10613	4952	23028	10613	4952	23028	10613	4952	23028	10613	4952
40 000	18413	3911	851	18413	3911	851	18413	3911	851	18413	3911	851
60 000	14723	1441	146	14723	1441	146	14723	1441	146	14723	1441	146
80 000	11773	531	25	11773	531	25	11773	531	25	11773	531	25
100 000	9413	196	4	9413	196	4	9413	196	4	9413	196	4
120 000	7527	72	1	7527	72	1	7527	72	1	7527	72	1
140 000	6018	27	0	6018	27	0	6018	27	0	6018	27	0
160 000	4812	10	0	4812	10	0	4812	10	0	4812	10	0
$t_{MW} = 8 / M$												

III.5. Application du modèle à quelques réactions de synthèse organique

Si on essaye d'appliquer notre modèle de calcul à une synthèse organique comme la réaction d'hydrolyse des nitriles en acides carboxyliques ayant pour énergie d'activation 120 kJ/mole. Sous chauffage conventionnel, cette réaction se déroule à la température de 140°C, et on aura un rendement de 76% au bout de 7 jours de réaction. Si on essayait de prévoir cette réaction sous chauffage micro-ondes à haute pression dans une bombe en Téflon à 240°C, on obtiendrait un rendement de 99 % avec un temps de réaction de 30 minutes seulement. Ce qui est en concordance avec les résultats expérimentaux publiés [31].

Par contre, pour la réaction d'isomérisation du xylène en phase gazeuse ayant une faible énergie d'activation de 20 kJ/mole, il est beaucoup plus difficile de déceler une accélération de la réaction sous micro-ondes. Comme la réaction se fait à 400°C en milieu hétérogène solide/gaz, il fallait chauffer à plus de 500°C sous micro-ondes pour observer une accélération. Ce qui est en concordance avec nos résultats expérimentaux.

III.6. Conclusion

Les mêmes questions reviennent chez les chercheurs et industriels travaillant dans le domaine de la chimie sous micro-ondes : peut-on prévoir les rendements et sélectivités d'une réaction sous micro-ondes ? Pourquoi dans certains cas observe-t-on des activations ou accélérations des réactions sous micro-ondes et dans d'autres cas rien ? Nous avons essayé de répondre à cette question en proposant notre hypothèse basée sur les observations expérimentales antérieures et sur l'équation d'Arrhenius. Cela a permis de mettre en avant un facteur d'accélération micro-ondes $M = k_{MO} / k_{Conv.} = k_{T+\Delta T} / k_T$ qui est le rapport entre la vitesse de la réaction sous chauffage micro-ondes (à une température $T + \Delta T$) et la vitesse de la réaction sous chauffage conventionnel (à une température T).

Cette première approche pourra servir les chercheurs dans le domaine de la chimie sous micro-ondes d'avoir une première approximation sur les réactions qui peuvent être accélérées ou non par micro-ondes et de choisir en fonction le mode opératoire donnant le plus de gradient de température. Cette étude sera poursuivie par la mise en place d'un logiciel de prédiction comportant plusieurs exemples de réactions de synthèse organique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- 1] O. Lahodny-Sarc et H. Khalaf, Some Considerations of Influence Of Source Clay Material and Synthesis Conditions On The Properties Of Al- pillared Clays, *Appl. Clay Science.*, 8 (1994)
- [2] H. Khalaf, O. Bouras et V. Perrichon, Synthesis and Characterisation of Al-Pillared and Cationic Surfactant modified Al-Pillared Algerian Bentonite, *Microporous Mater.*, 8 (1997) 141-150.
- [3] A. De Andrés, J. Merino, J. G. Galván et E. Ruiz-Hitzky, Synthesis of pillared clays assisted by microwaves, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 641
- [4] S. Thomas, *Analysis*, 16 (1988) 7.
- [5] P. Duchaufour , “Précis de pédologie” Ed. Masson et Cie, Paris, (1974)
- [6] C.L. Thomas, I. Hechevand et G. Stecker, *Ind., Eng. Chem.* 42 (1950) 766-877.
- [7] Z. Chemat, mémoire de Magister, Blida (1998)
- [8] N. Kherfellah, K. Bekkour et S. Benhadid, Utilisation de systèmes argileux pour le colmatage des pertes de boues de forage en circulation Rhéologie, 7 (2005) 48-54
- [9] R. Issadi, thèse de doctorat, Alger, (2001)
- [10] L. S. Belaroui, J. M. M. Millet et A. Bengueddach, Characterization of lalithe, a new bentonite-type Algerian clay, for intercalation and catalysts preparation, *Catal. Tod.* 89 (2004) 279-286
- [11] M. S. Tzou , Clay Catalysts pillared by metal hydroxypolymers, UMI dissertation information service, (1983).
- [12] G. Fu, L. F. Nazar et A. D. Bain, Aging Processes of Alumina Sol-Gels: Characterization of New Aluminum Polyoxycations by ²⁷Al NMR Spectroscopy , *Chem. Mater.*, 3 (1991)
- [13] J. J. Fripiat, J. Chaussion et J. Jelli, *Chimie physique des phénomènes de surfaces. Application aux oxydes et aux silicates*, (1971) Ed Masson et Cie.
- [14] F. Belkhadem, J. M. Clacens, A. Bengueddach et F. Figueras, Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from two different bentonites, *Appl. Catal. A : Gen.* 298 (2006) 188-193
- [15] D. W. Breck, “Zeolite Molecular sieves”, FL, John Wiley and Sons, New York, (1984) 49
- [16] P. Salerno, M. B. Asenjo et S. Mendioroe, Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, 379 (2001) 101-109.
- [17] O. Bouras, thèse de doctorat, Limoges, (2003).
- [18] Kirk-Othmer *Encycl. of Chemical Technology*, Xylenes and Ethylbenzene, Ed. 4 John Wiley & Sons, New York (1998) p. 831.
- [19] J.A. Martens, W. Souverijns, W. Van Rhijn et P.A. Jacobs in: G. Ertl, H. Knötzinger, J. Weitkamp (Eds.), *Acidity and Basicity of Zeolites, Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 3 (1997) p. 340.
- [20] S. Laforge, Thèse, Poitiers, (2003)
- [21] V.D. Choumakoua, Thèse, Moscou, (1973)
- [22] E. L. Mackor, A. Hafstra, J. A. Vander Waals // *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 186-194

- [23] F. Chemat ; M. Poux et J. L. Dimartino, The role of selective heating in the microwave activation of heterogeneous catalysis reactions using a continuous microwave reactor
J. Microwave power Electromagn. Energy 33 (1998) 88
- [24] C. Laporte, J. Marquié, A. Laporterie, I. R. Demurs et J. Dubac,
C. R. Acad. Sci. Paris 2 (1999) 455.
- [25] C. Catieviela, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, E. Pires, A. J. Royo et F. Figueras,
Appl. Catal. A : General 131 (1995) 159.
- [26] A. Wali, S. M. Pillai et S. Satish, Heterogeneous Pd catalysts and microwave irradiation
in heck arylation, React. Kinet. Catal. Lett. 60 (1997) 189.
- [27] I. Plazl, S. Leskovsek et T. Koloini, Hydrolysis of sucrose by conventional and
microwave heating in stirred tank reactor, Chem. Eng. J. 59 (1995) 253.
- [28] R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac, J. Berlan, S. Lefeuvre et M. Audhuy, Specific
activation by microwaves: myth or reality? J. Org. Chem. 57 (1992) 7099.
- [29] E. Abtal, M. Lallemand, G. Bertrand et G. Watelle, Study of orientation in miscible and
heterogeneous poly (styrene)/poly (vinyl methyl ether) blends,
J. Chem. Phys., 82 (1985) 381-399
- [30] G. Roussy, J.M. Thiebaut et P. Collin, Latent heat of evaporation of a microwave
irradiated polar liquid, Thermochemica Acta, 98 (1986) 57-62.
- [31] D.R. Baghurst et D.M.P. Mingos, Superheating effects associated with microwave
dielectric heating, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 6 (1992), 674-677,
- [32] Z. Chemat, Mémoire de Magister, (1998)
- [33] F. Chemat, M. Poux et J. Berlan, 'Dry' Hydrolysis of Nitriles and Amides to Carboxylic
Acids, J. Chem Soc., 2 (1994) 2597-2602.
- [34] R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac, J. Berlan, S. Lefeuvre et M. Audhuy, Specific
activation by microwaves: myth or reality?, J. Org. Chem., 57 (1992), 7099-7102
- [35] F. Chemat et E. Esveld, Microwave super-heated boiling of organic liquids : origin, effect
and application, Chem. Eng. & Tech., 24 (2001) 735-74
- [36] A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin F. Texier-boullet, P. Jacquault et D. Mathé, New Solvent-
Free Organic Synthesis Using Focused Microwaves, Synthesis, (1998) 1213-1234.
- [37] F. Chemat et M. Poux, The role of selective heating in the microwave activation of
heterogeneous catalysis reactions using a continuous microwave reactor,
Tetrah. Lett., 42 (2001) 3693-3695

Conclusions et perspectives

Certains historiens ont souligné : "La maîtrise du feu représente sans doute l'une des plus anciennes découvertes chimiques et celle qui a le plus profondément bouleversé la vie de l'homme". On pourrait avancer des propos similaires pour le chauffage micro-ondes : premier procédé de chauffage radicalement nouveau depuis la découverte du feu. Le chauffage par micro-ondes est issu des progrès réalisés dans le domaine des télécommunications et des systèmes de navigation radar sous la pression des besoins militaires. Comme souvent, cette découverte semble être due au hasard. La petite histoire veut qu'en 1945 un physicien américain, le Dr Spencer, alors qu'il travaillait sur des générateurs d'ondes destinés aux radars, ait posé distraitemment son sandwich sur un dispositif émetteur d'ondes, et l'ait retiré quelques minutes plus tard chaud à cœur. Le passage de ce procédé de la cuisine vers le laboratoire de chimie a nécessité plus de 40 années : Gedye (Canada), Giguere (USA) et Loupy (France) ont été les pionniers de l'application des micro-ondes en chimie. Ils ont montré qu'il est possible de réduire de façon importante les temps de réaction, et l'hypothèse d'une 'activation micro-ondes' a été avancée dans certains cas. Bien que l'industrie chimique utilise des procédés utilisant les propriétés thermiques spécifiques aux micro-ondes comme la vulcanisation des polymères et le traitement des acides, l'utilisation des micro-ondes à des fins de synthèse reste inexistante.

La préparation de quatre catalyseurs d'isomérisation du *m*-xylène à partir d'argiles pontées par le polycation d'hydroxyl-aluminique a permis de préparer une structure microporeuse acide : deux catalyseurs MMT-H-Al et deux MMT-Al traitées par calcination conventionnelle et micro-ondes. La caractérisation par diverses méthodes d'analyses physico-chimiques a montré qu'il n'y avait pas une grande différence de structure, de surface spécifique ou de distance basale. Le traitement micro-ondes a permis de réduire la durée de calcination (à 10 min.) tout en donnant une structure analogue que celle ayant subi une calcination conventionnelle (5 h.). Les quatre catalyseurs ont été testés pour la réaction d'isomérisation du *m*-xylène. Les résultats ont montré une plus grande sélectivité d'isomérisation par rapport à la réaction de dismutation. Ce qui rend le catalyseur préparé à partir de l'argile pontée attractif pour ce type de réaction aussi bien pour sa capacité de conversion que pour sa sélectivité en *p*-xylène.

Nos travaux ont mis en évidence l'absence d'un effet spécifique ou d'une activation des micro-ondes sur la réaction chimique. En revanche, ils éclairent sur la spécificité de ce chauffage et l'apport considérable qu'il peut apporter à la chimie de synthèse organique aussi bien au niveau du laboratoire qu'au niveau industriel. La sur-ébullition des solvants, le

chauffage sélectif des catalyseurs, le confinement de la réaction dans les supports, la synthèse à 'sec' sans solvant et l'utilisation des hautes pressions sont des atouts majeurs spécifiques à cette technique micro-onde. Les réactions en phase homogène, hétérogène ou à "sec" peuvent être accélérés, par un phénomène d'élévation de température locale spécifique au chauffage micro-ondes, avec des facteurs allant de 100 à 1000. Le transfert d'énergie spécifique aux micro-ondes est seul capable d'atteindre ces conditions opératoires extrêmes.

Ces travaux nous ont non seulement permis d'effectuer une synthèse mais aussi d'avoir un autre regard sur nos résultats. En reprenant un concept de cinétique chimique et en nous basant sur les énergies d'activation propres à la réaction étudiée et les gradients de température atteints sous chauffage micro-ondes, il a été possible de prévoir si une réaction sera ou ne sera pas accélérée sous chauffage micro-ondes, et ainsi de calculer les rendements et les temps de réactions sous chauffage micro-ondes.

Nos recherches futures s'orientent vers la compréhension des phénomènes spécifiques sous micro-ondes. La prochaine étape sera de concevoir un logiciel de prévision muni d'une base de données rassemblant les classes de réactions organiques et leurs valeurs d'énergie d'activation. Un travail de modélisation et de simulation sera nécessaire pour arriver à ce logiciel pour la prévision des réactions organiques sous chauffage micro-ondes.