



Etude de la basicité de l'Hydrotalcite $MgAl-CO_3$ et de son oxyde mixte par adsorption du phénol et par mesure de l'activité catalytique dans la condensation du Furfural avec l'acétone

Basicity and catalytic activity studies of Hydrotalcite $MgAl-CO_3$ and its mixed oxide by adsorption of phenol and aldolic condensation of Furfural on acetone

S. Arhzaf*, M. N. Bennani, S. Abouarnadasse, A. Amhoud

Laboratoire « Chimie-Biologie Appliquées à l'Environnement »; Equipe de recherche « Matériaux et Catalyse Appliqués »; Université Moulay Ismail ; Département de chimie; Faculté des Sciences; BP. 11201 Zitoune, Meknès, Maroc.

Received 04 Jun 2016, Revised 13 Jul 2016, Accepted 16 Jul 2016

*Corresponding author. E-mail: mbennanin@gmail.com / arhzafcom@hotmail.fr; Phone: +212673622459

Abstract

Mg-Al hydrotalcite-like compounds (with molar ratios ranging from 2 to 3) containing carbonate anions in the interlayer space were synthesized by co-precipitation method. The obtained materials were characterized using various experimental techniques such as X-ray Powder Diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (FTIR), thermo-gravimetric analysis (TGA), N_2 adsorption (BET) and Elemental analysis. The basicity of Mg-Al hydrotalcites and Mg-Al mixed oxides, was evaluated using the adsorption of phenol as a probe molecule and aldol condensation at $90^\circ C$ without solvent between Furfural and acetone as reaction model. This reaction provides the 4- (2-furyl) -3-butene-2-one (FAc), a high value added product used as a flavor in the food industry. The kinetic study of the reaction was followed performing sampling at regular intervals; the samples were analyzed by gas chromatography. The adsorbed amounts of phenol have been determined by UV-Visible spectrophotometry. The highest conversion (about 99%) and the maximum quantities of phenol adsorbed ($Q_{ads} = 44,23 \text{ mg/g}_{cat}$) were obtained with the mixed oxide from hydrotalcite $MgAl-CO_3$ having Mg/Al molar ratio equal to 3. A correlation between the catalytic activity and the measure of the basicity by phenol probe was highlighted.

Keywords: Hydrotalcite, LDH, mixed oxide, Aldol condensation, Furfural, Acetone.

Résumé

Des composés de type hydrotalcite Mg_nAl-CO_3 (avec n le rapport molaire allant de 2 à 3) contenant des anions carbonates dans l'espace inter-feuillets ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (DRX, IRTF, ATG, BET et analyse élémentaire). Le caractère basique de l'hydrotalcite et de son oxyde mixte Mg_nAl-O a été évalué en utilisant d'une part l'adsorption du phénol comme molécule sonde et d'autre part la condensation aldolique à $90^\circ C$, sans solvant, entre le Furfural et l'acétone comme réaction modèle. Cette réaction permet d'obtenir un produit à haute valeur ajoutée (le 4-(2-furyl)-3-butène-2-one: FAc), utilisé comme arôme dans l'industrie alimentaire. L'étude cinétique de la réaction a été suivie par chromatographie, en phase gazeuse, en effectuant des prélèvements à intervalles de temps réguliers. Les quantités adsorbées du phénol, ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible. Les conversions les plus élevées (de l'ordre de 99 %) et les quantités maximales de phénol adsorbés ($Q_{ads} = 44,23 \text{ mg/g}_{cat}$), ont été obtenues avec l'oxyde mixte issu de l'Hydrotalcite Mg_nAl-CO_3 de rapport molaire Mg/Al égale à 3. Une corrélation entre l'activité catalytique et la mesure de la basicité par la sonde phénol a été mise en évidence.

Mots clés: Hydrotalcite, HDLs, Oxyde mixte, Condensation aldolique, Furfural, Acétone.

1. Introduction

Les réactions de condensation aldolique telle que celle du Furfural avec l'acétone sont généralement catalysées par des bases liquides en présence d'un solvant, tels que les hydroxydes de sodium, de potassium, ... [1]. Cependant, ces procédés génèrent des flux d'eau usée importants dont l'impact sur l'environnement, nécessite des traitements ultérieurs exigeant des coûts élevés [2]. Afin d'éviter ce problème, de nombreux efforts ont été réalisés durant ces dernières années pour tenter de remplacer les catalyseurs liquides basiques usuels par des catalyseurs solides qui présentent beaucoup d'avantages (écologique, économique et technique) et induisent une diminution de la corrosion, une meilleure régénéralité et une récupération plus aisée [3-4]. La condensation aldolique du Furfural (Fu) avec l'acétone (Ac) permet d'obtenir principalement deux produits qui sont le 4-(2-furyl)-3-butène-2-one : FAc et le 1,5-di (furan-2-yl)-penta-1,4-dien-3-one : F₂Ac. Le choix de cette synthèse repose sur un intérêt particulier pour le furfural et le FAc. Le furfural est mondialement produit par hydrolyse acide des coproduits des agro-industries (rafles de maïs, paille de blé, bagasse de cannes à sucre ...) et permet de développer la chimie des dérivés furaniques et autres applications potentielles en pétrochimie et pour la production de biocarburants par réaction de condensation aldolique couplée à une hydrodésoxygénation catalytique [5]. Le FAc est utilisé aussi dans plusieurs industries agroalimentaires comme arôme pour les boissons, les bonbons, les gélatines, les crèmes aromatisées (glaces)... Il fait aussi partie des 599 arômes utilisés dans l'industrie du tabac.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont des argiles anioniques de formule générale : $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2].[A^{n-}_{x/n}]_m \cdot nH_2O$. M^{2+} et M^{3+} désignent respectivement les cations di et trivalents, et A^{n-} l'anion de compensation. Leur structure dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ dans laquelle une fraction de l'élément métallique divalent Mg^{2+} est substituée par un métal trivalent Al^{3+} , une telle substitution crée ainsi un excès de charge positive sur les feuillet. Cette charge positive est compensée par des anions hydratés (CO_3^{2-} , NO_3^- ...), qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble [6]. La calcination de ces solides conduit à l'effondrement de la structure et à la formation d'oxydes mixtes $MgAl-O$, qui constituent des catalyseurs prometteurs pour les condensations aldoliques [7-10].

Le but de ce travail est une étude comparative du caractère basique de l'Hydrotalcite $MgAl-CO_3$ et de son oxyde mixte, par adsorption du phénol et par mesure de l'activité catalytique, dans la condensation du Furfural avec l'acétone. L'effet du rapport molaire Mg/Al sur la basicité a été également examiné.

2. Matériels et méthodes

2.1 Matériels

Les différents précurseurs et réactifs utilisés dans ce travail sont décrits ci-dessous :

Les sels des métaux ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), l'hydroxyde de sodium (NaOH) sous forme de pastille, le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et le furfural ($C_5H_4O_2$), de teneur respectivement 99%, 98%, 99.9% et 99%, ont été fournis par LOBAChemie. L'acétone (C_3H_6O) et le décane utilisé comme étalon, de pureté > 99%, ont été fournis respectivement par Panreac et Interchim. Le 4-(2-furyl)-3-butène-2-one (FAc) de pureté 99%, est un produit sigma aldrich. Le réacteur conçu à cette étude est un autoclave en Téflon de 100ml de volume, équipé d'un capteur de température.

2.2 Synthèse des hydrotalcites Mg_nAl-CO_3 ($n=Mg/Al$)

Les hydrotalcites de compositions $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot mH_2O$ et de rapports molaires égaux à 2, 2,5 et 3 ($x = Al/Mg+Al$) ont été préparées par la méthode de Co-précipitation à pH constant ($10 \pm 0,2$). Une solution aqueuse de sels de nitrates métalliques ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), de concentration totale en ions métalliques égale à 1M et dont le rapport molaire Mg/Al est choisi selon le cas, a été mélangée lentement sous agitation continue et à pH constant de 10, avec une solution alcaline de $Na_2CO_3/NaOH$ [2M]. La quantité nécessaire de Na_2CO_3 est déduite de la relation ($[CO_3^{2-}] = 0,5[Al^{3+}]$). La température est maintenue à 25°C durant toute l'addition. A la fin de l'addition, le mélange est porté à reflux à 65°C pendant 18h sous agitation, afin d'améliorer la cristallinité de la phase hydrotalcite. La suspension a été ensuite refroidie à l'ambiante, filtrée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée tiède jusqu'à élimination des ions nitrates NO_3^- , puis séché à l'étuve à 80°C durant 18h. Les solides obtenus sont notés Mg_nAl-CO_3 , où n correspond au rapport molaire Mg/Al .

2.3 Activation des hydrotalcites

Les hydrotalcites Mg_nAl-CO_3 ont été calcinées dans un four tubulaire sous flux d'air à 450°C pendant 14 h, avec une montée de 5°C/min. Les oxydes mixtes obtenus sont notés Mg_nAl-O .

2.4. Instruments de caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée par la méthode des poudres à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1800 (raie $K\alpha$ de cuivre $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 40kV, 20mA) en géométrie Bragg-Brentano. Les spectres des différents échantillons ont été enregistrés dans un domaine 2θ compris entre 5° et 70° avec un incrément angulaire de $0,04^\circ$ et un temps d'acquisition de 1s par pas.

L'analyse infra-rouge a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) de type JASCO 4000, muni d'un détecteur (TGS) et d'une source en céramique. Les spectres d'absorption ont été réalisés avec des pastilles de 1mg d'échantillon dans 100 mg de KBr, et enregistrés dans l'intervalle $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les analyses thermogravimétriques ATG, ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Shimadzu TA-60, opérant sous air. La montée linéaire en température est faite avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La caractérisation texturale est effectuée par la méthode de BET à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les échantillons ont été préalablement dégazés à 100°C sous vide pendant 8h.

La composition chimique des échantillons est calculée à partir des analyses faites à l'UATRS (Unité d'Appui Technique à la Recherche Scientifique du CNRST Rabat). Le dosage des éléments est effectué par la technique de Fluorescence X, à l'aide d'un Spectromètre en dispersion de longueur d'ondes – Type Axios.

2.5. Conditions de réaction et analyse

La réaction de condensation aldolique du Furfural avec l'acétone a été effectuée dans un autoclave en Téflon de 100mL muni d'un capteur de température numérique. Pour chaque expérience, on introduit dans le réacteur 14,5g d'acétone (Ac) et 2,4g de Furfural (Fu) (Rapport molaire Ac / Fu =10) [11-13]. Aux quels, 0,5g d'hydrotalcite $\text{Mg}_n\text{Al-CO}_3$ fraîchement calcinée ont été ajoutés, sous agitation intensive et à la température de 90°C . La disparition du Furfural (réactif limitant) et la formation des produits de condensation (FAc et F_2Ac) ont été suivis par CPG, en effectuant des prélèvements à intervalles de temps réguliers. Le décane a été choisi comme étalon interne. Ces fractions ont été ensuite analysées par chromatographie en phase gaz à l'aide d'un chromatographe Shimadzu 2010 équipé d'une colonne capillaire DB1 de 0,25 mm de diamètre et de 25 m de longueur, muni d'un détecteur à ionisation de flamme ; les températures de l'injecteur et du détecteur ont été fixées à 250°C . La colonne a été programmée en augmentant la température du Four de 50°C à 250°C avec une rampe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Les produits de la réaction ont été identifiés par comparaison avec les produits commerciaux sur la base de leur temps de rétention.

Les pourcentages de conversion (% Conv) du Furfural et de la sélectivité (% S_{FAc}) en FAc à un instant t, ont été déterminés à partir des formules suivantes :

$$\% \text{ Conv} = \frac{[\text{Fu}]_0 - [\text{Fu}]_t}{[\text{Fu}]_0} \times 100 \quad \quad \quad \% S_{\text{FAc}} = \frac{[\text{FAc}]_t}{[\text{Fu}]_0 - [\text{Fu}]_t} \times 100$$

Dans les quelles $[\text{Fu}]_0$, $[\text{Fu}]_t$ désignent respectivement les concentrations de Furfural initial et à l'instant t et $[\text{FAc}]_t$ est la concentration de FAc au même instant t. Les concentrations $[\text{Fu}]_t$ et $[\text{FAc}]_t$ sont déterminées à partir de leurs droites d'étalonnage selon les équations :

$$\frac{[\text{Fu}]_t}{[\text{E}]} = K_{\text{Fu}} \times \frac{A_{\text{Fu}}}{A_{\text{E}}} \quad \quad \quad \frac{[\text{FAc}]_t}{[\text{E}]} = K_{\text{FAc}} \times \frac{A_{\text{FAc}}}{A_{\text{E}}}$$

Avec $[\text{E}]$: la concentration de l'étalon (solution de Décane dans le méthanol) et A_{E} , A_{Fu} et A_{FAc} sont les aires des pics respectives de l'étalon, et des produits Fu et FAc.

K_{Fu} et K_{FAc} désignent les coefficients de réponse chromatographique respectivement du Fu et de FAc obtenus à partir de la pente de la droite d'étalonnage.

L'analyse par CPG d'une fraction après 6 heures de réaction de condensation du Furfural avec l'acétone à T égale à 90°C sur l'hydrotalcite calcinée à 450°C ($\text{Mg}_3\text{Al-O}$) donne le chromatogramme ci-dessous (figure 1). Les pics observés aux temps de rétention 0,95 ; 2,36 ; 6,96 et 14,35 min correspondent respectivement aux réactifs acétone et furfural (n'ayant pas réagi) et aux produits FAc et F_2Ac .

rad (lame de mica). Les valeurs de ces paramètres (*a*, *c* et *D*) ainsi que les distances réticulaires calculées à partir de la loi de Bragg ($2d\sin\theta=k\lambda$) pour les hydrotalcites Mg_nAl-CO_3 sont données dans le Tableau 1.

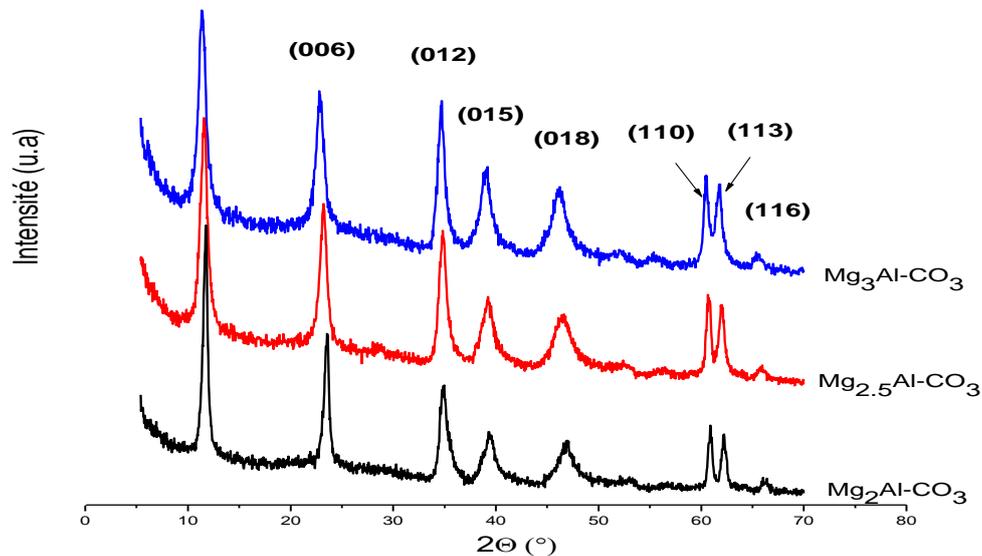


Figure 2 : Diffractogrammes R.X des phases hydrotalcites Mg_nAl-CO_3

Tableau 1 : Distances réticulaires, paramètres de maille *c* et *a* et tailles moyennes des particules relatives aux raies (003) et (110), des échantillons Mg_nAl-CO_3

Echantillon	d_{003} (Å)	<i>c</i> (Å)	d_{110} (Å)	<i>a</i> (Å)	Taille des cristallites (Å)	
					$D_{(003)}$	$D_{(110)}$
Mg_2Al-CO_3	7,58	22,74	1,523	3,04	93	152
$Mg_{2.5}Al-CO_3$	7,69	23,07	1,525	3,05	94	151
Mg_3Al-CO_3	7,81	23,43	1,531	3,06	97	148

La valeur du paramètre *a* (Å) diminue légèrement, dans le même sens que d_{110} qui désigne la distance intercationique dans le feuillet, quand le rapport molaire Mg/Al passe de 3 à 2. La substitution isomorphique des ions magnésium ($r_{Mg^{2+}} = 0,65\text{Å}$) par des ions aluminium ($r_{Al^{3+}} = 0,50\text{Å}$) de taille plus petite, entraîne alors une diminution de ce paramètre. Ceci est en accord avec la loi de Vegard qui montre une variation linéaire du paramètre *a* avec la fraction molaire *x* pour une solution solide de substitution $Mg_{1-x}Al_x$ [6].

La taille des cristallites des échantillons a été mesurée à partir de l'élargissement à mi-hauteur des raies (003) et (110) en utilisant l'équation de Scherrer. Les valeurs obtenues (Tableau 1) sont conformes à celles de la littérature [16].

Une étude structurale de la décomposition de l'Hydrotalcite in situ dans une chambre chauffante, a montré que le processus de déshydroxylation se termine à une température proche de 500 °C et qu'il est relié à une transformation de la structure Hydrotalcite en oxyde métallique mixte [17]. L'oxyde mixte étant le catalyseur actif pour un grand nombre de réactions. Dans notre cas, la température de 450°C a été choisie pour activer thermiquement les solides utilisés dans la condensation du Furfural avec l'acétone et dans l'adsorption du phénol. Nous présentons, sur la figure 3, les diffractogrammes de l'échantillon Mg_3Al-CO_3 avant et après calcination à 450°C.

Le diffractogramme de Mg_3Al-O (figure 3b) montre la disparition des raies (001) caractéristiques de la structure de l'hydrotalcite et l'apparition de nouvelles raies larges (111), (200) et (220) correspondant à celles de l'oxyde mixte.

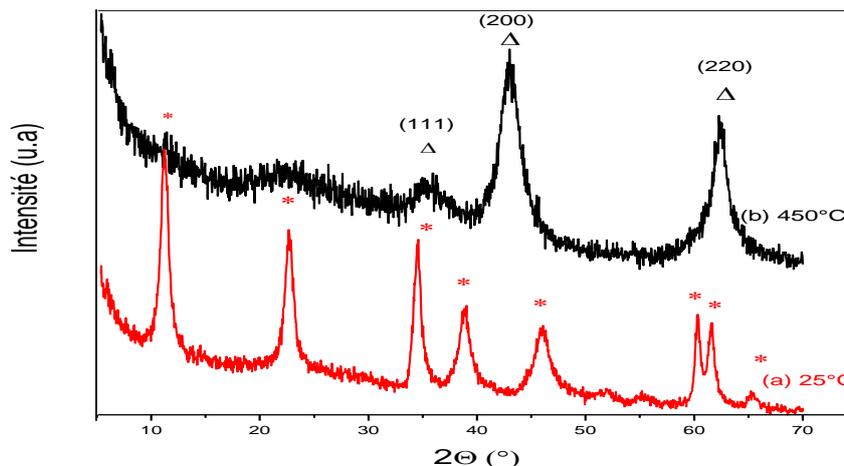


Figure 3 : Diffractogrammes des phases (a) Mg_3Al-CO_3 (25°C) et (b) de l'oxyde mixte Mg_3Al-O (450°C). Les pics de diffraction sont marqués en * et Δ respectivement pour Mg_3Al-CO_3 et Mg_3Al-O .

3.1.2 Caractérisation spectroscopique par Infra-rouge.

Les spectres infra-rouge des échantillons Mg_nAl-CO_3 synthétisés, sont reportés sur la figure 4.

Ces spectres montrent les principales vibrations I.R actives dans les HDLs [18].

- Une bande d'absorption centrée à 3460 cm^{-1} , est attribuée aux groupements hydroxyles. Un léger déplacement vers les fréquences élevées est observé lorsque le rapport Mg/Al diminue de 3 à 2. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation de la force de liaison Mg-OH lorsque la charge moyenne dans le feuillet augmente en accord avec la diminution de la valeur de d_{003} observée par DRX (Tableau 1) :

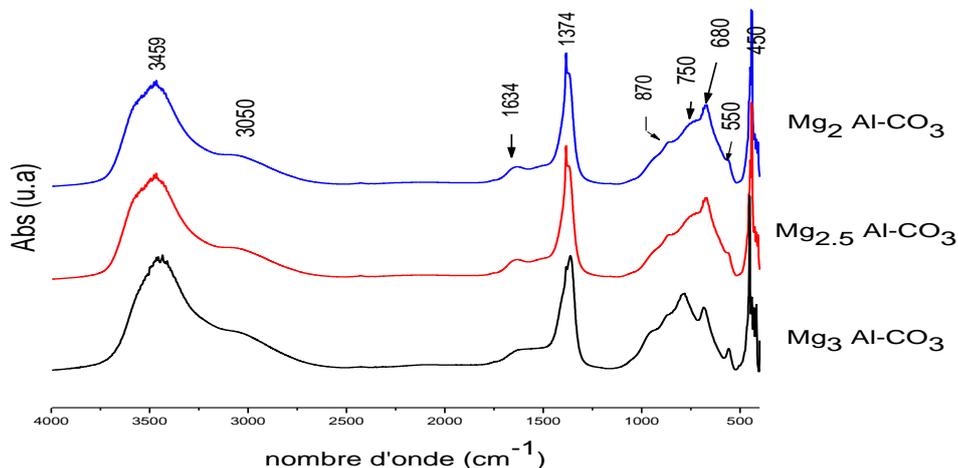


Figure 4 : Spectres IR des HDLs: Mg_2Al-CO_3 , $Mg_{2.5}Al-CO_3$ et Mg_3Al-CO_3

- L'épaulement vers 3050 cm^{-1} , peut être attribué au mode de pontage $H_2O-CO_3^{2-}$ interfoliaires par les liaisons hydrogènes [19; 20].
- La bande vers 1630 cm^{-1} , est attribuée à la vibration de déformation due à l'eau interfoliaire δ_{H_2O} [19; 20].
- La bande intense dans les trois échantillons située dans la région ($1360-1380\text{ cm}^{-1}$), est attribuée à la vibration de valence de l'anion intercalé CO_3^{2-} . Cette bande est large, ce qui laisse envisager la présence d'ions nitrates provenant des sels de départ, d'autant plus que le mode de vibration des NO_3^- est en grande partie chevauché par le mode de vibration des CO_3^{2-} [21].

Les bandes dans la région (1000-500 cm^{-1}) correspondent aux vibrations de déformation des anions carbonates ($\nu_2=870 \text{ cm}^{-1}$: déformation hors plan et $\nu_4=680 \text{ cm}^{-1}$: déformation dans le plan), ou bien à certaines vibrations entre les cations du réseau et les atomes d'oxygène ($\nu(\text{M-O})=550 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{M-O-M}) = 450 \text{ cm}^{-1}$) [22; 23].

3-1-3 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

La figure 5 montre, les thermogrammes ATG des différentes hydrotalcites $\text{Mg}_n\text{Al-CO}_3$. Leur comportement thermique est similaire et montre deux pertes de masse :

- Une première perte de l'ordre de 15% dans un domaine de température compris entre 150 et 240°C est attribuée à l'élimination des molécules d'eau physisorbées ou situées dans le domaine interfoliaire.
- La deuxième perte de masse voisine de 25 % à des températures plus élevées (350-420°C) est attribuée aux phénomènes de décarboxylation des anions de compensation (CO_3^{2-}), et de déshydroxylation des feuillets [19; 24]. Ceci peut être relié à la disparition des raies principales (001) correspondant à l'effondrement de la structure lamellaire à partir de 400°C observée par DRX (figure 3). La perte de masse totale de ces hydrotalcites jusqu'à 600°C est de l'ordre de 40%.

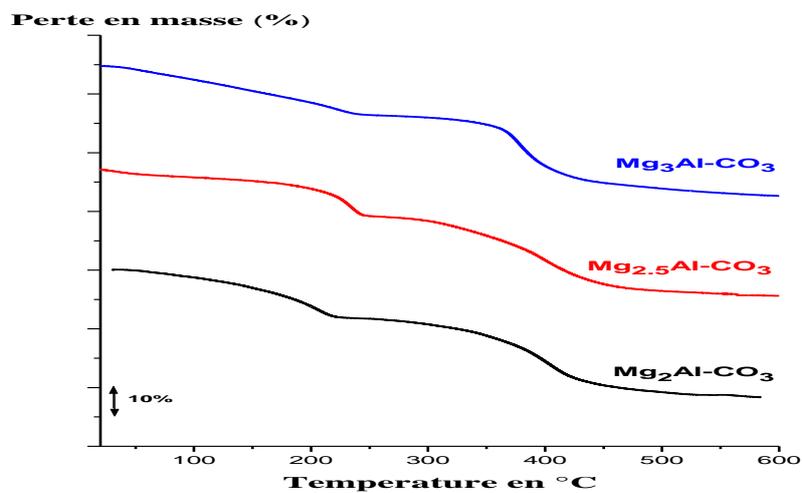


Figure 5 : Thermogrammes ATG des hydrotalcites $\text{Mg}_n\text{Al-CO}_3$ ($n=2, 2,5$ et 3)

3-1-4 Isotherme adsorption / désorption d'azote à -196°C

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C et les distributions des volumes des pores déterminés selon la méthode BJH pour les différents solides sont données sur la figure 6. Ces isothermes sont du type IV, selon la classification IUPAC, caractéristique des solides mésoporeux.

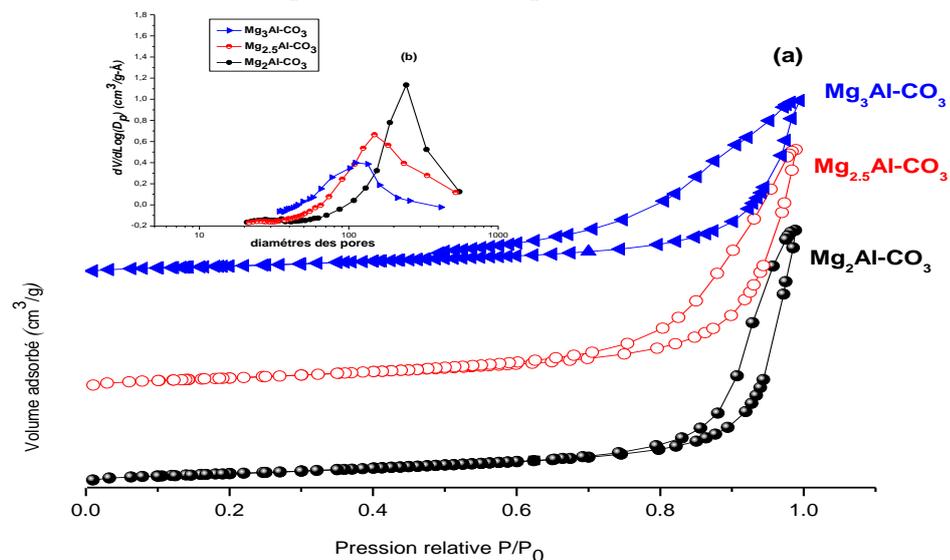


Figure 6 : (a) Isothermes d'adsorption/désorption et (b) Distribution des volumes des pores en fonction de leur diamètre pour différentes hydrotalcites $\text{Mg}_n\text{Al-CO}_3$.

Dans le tableau 2, sont rassemblées les surfaces spécifiques déterminées par la méthode de BET, les diamètres moyens des pores et le volume poreux total déduits de différentes isothermes par la méthode BJH.

Tableau 2 : Résultats d'analyses texturales des hydrotalcites Mg_nAl-CO_3

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre moyen des pores (Å)	Volume total des pores (cm^3/g)
Mg_2Al-CO_3	73	210	0,60
$Mg_{2.5}Al-CO_3$	91	160	0,57
Mg_3Al-CO_3	103	110	0,41

L'augmentation du rapport Mg/Al induit une augmentation de la surface spécifique et parallèlement une diminution du volume poreux total.

3-1-5 Analyses chimiques

Afin de vérifier la stœchiométrie des hydrotalcites synthétisées, nous avons réalisé l'analyse chimique élémentaire, par la technique de Fluorescence X. Les compositions chimiques des différentes phases sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 : Composition chimique des hydrotalcites Mg_nAl-CO_3 en % massique

Echantillon	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P.a.f (%)*	rapport atomique Mg/Al
Mg_2Al-CO_3	29,7	19,4	43,3	1,95
$Mg_{2.5}Al-CO_3$	38	19,4	43,2	2,47
Mg_3Al-CO_3	41,2	17,6	42,3	2,96

* (P.a.f : Perte au feu)

Pour l'ensemble de ces phases, nous constatons que les rapports molaires Mg/Al dans le solide sont très proches des rapports initiaux, en sels métalliques, mis en solution. Ceci indique que les conditions opératoires tel que le pH, le choix de l'agent précipitant, la température de cristallisation... conduisent à la précipitation des ions aluminium et magnésium dans des conditions stœchiométriques.

3-1-6 Mesure de basicité par adsorption de phénol :

L'adsorption de phénol est une méthode efficace pour mesurer la densité des sites basiques en surface des solides poreux [25-27]. Les isothermes d'adsorption de phénol par les différents HDLs sont présentées sur la figure 7.

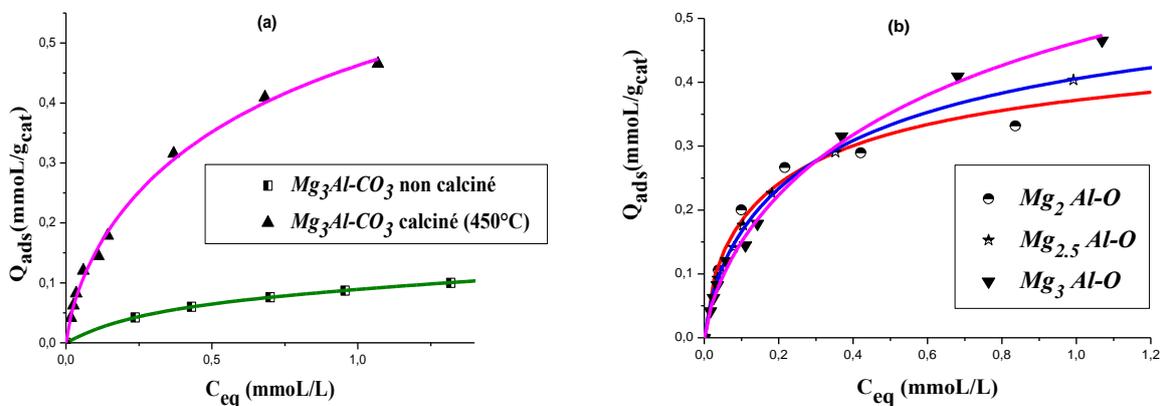


Figure 7: isothermes d'adsorption du phénol à 25°C pour a) Mg_3Al-CO_3 calciné et non calciné, b) Mg_nAl-O .

Ces isothermes, montrent que la quantité adsorbée du phénol est plus importante pour les solides calcinés que

pour leurs homologues non calcinés (Figure 7a). Ceci est relié à la basicité du catalyseur et peut être expliqué par le fait que les sites basiques des HDLs non calcinés sont de type Bronsted dus à des groupes hydroxydes HO^- situés sur le réseau [28-31] et présentent par ailleurs une force faible. Par contre, dans le cas des oxydes mixtes $\text{Mg}_n\text{Al-O}$, les sites basiques, plus forts, sont de type Lewis O^{2-} et paires liées $\text{M}^{n+}\text{-O}^{2-}$, sans pour autant exclure les entités hydroxydes, dont les bandes d'absorption ont été observées sur les spectres IR des composés traités à 500°C [32].

Cependant, on observe que l'adsorption du phénol varie légèrement avec le rapport Mg/Al (Figure 7b), contrairement à ce qui est couramment rapporté dans l'étude de la basicité des HDLs soit par des réactions catalytiques tests soit par adsorption de molécule sonde, à savoir que l'activité catalytique et donc la basicité est plus importante lorsque le rapport Mg/Al augmente. Il est donc possible que, pour la condensation du Furfural avec l'acétone, la corrélation entre les propriétés basiques des HDLs et le rapport $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ne soit pas perceptible pour une légère variation du rapport Mg/Al (Mg/Al = 2-3), comme il a déjà été rapporté, dans l'étude d'autres réactions de condensation, par Reichle [29].

Il ressort donc que, la basicité des HDLs est essentiellement affectée par le traitement thermique à 450°C , en accord avec des travaux antérieurs qui rapportent que le processus de calcination à des températures comprises entre 400°C et 500°C , influe sur la force basique et les paramètres de structure et de composition des Hydroxydes doubles lamellaires [17; 33; 34].

3.2. Etude de la réaction de condensation du Furfural avec l'acétone :

La réaction de condensation aldolique entre le Furfural et l'acétone avec des catalyseurs solides de type hydrotalcite se fait selon le schéma réactionnel suivant [35] :

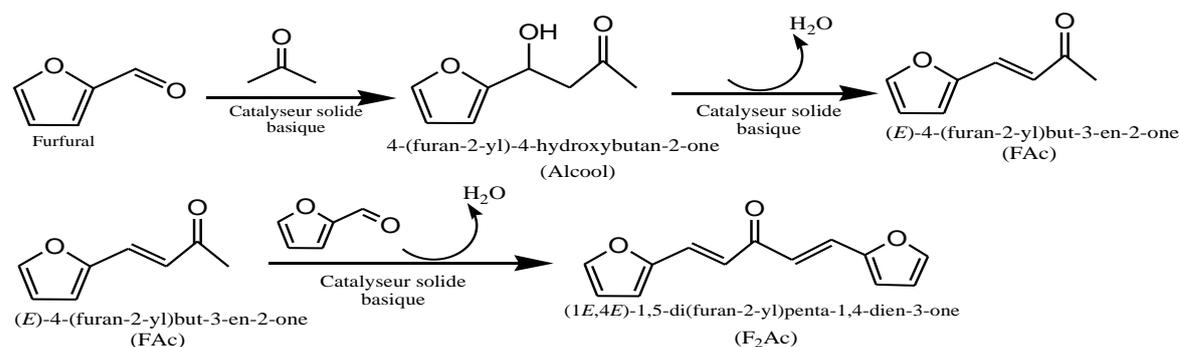


Figure 8 : Schéma du mécanisme de la réaction de condensation du furfural avec l'acétone [35].

3-2-1 Evaluation de l'activité catalytique basique des hydrotalcites $\text{Mg}_n\text{Al-CO}_3$

La basicité des catalyseurs HDLs, synthétisés et activés de rapport molaire Mg/Al allant de 2 à 3, a été évaluée par la réaction de condensation du Furfural avec l'acétone comme réaction test, dans les conditions opératoires citées précédemment. Les résultats obtenus, après 6 h de réaction, sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Pourcentage de conversion en Furfural et de sélectivité en FAC pour les différents catalyseurs.

Echantillon	Conversion en Furfural (en %)	Sélectivité en FAC (en %)
$\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3^{2-}$	55	92
$\text{Mg}_{2,5}\text{Al-CO}_3^{2-}$	57	91
$\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3^{2-}$	59	94
$\text{Mg}_2\text{Al-O}$	95	79
$\text{Mg}_{2,5}\text{Al-O}$	97	78
$\text{Mg}_3\text{Al-O}$	99	80

Les catalyseurs non activés présentent un pourcentage de conversion en Furfural variable entre 55 et 59%. Alors que pour les catalyseurs activés thermiquement, ce pourcentage augmente significativement et atteint des valeurs de 95 à 99% selon le rapport Mg/Al. Cette augmentation de l'activité met en évidence l'importance du traitement thermique. Ceci montre que les oxydes mixtes observés par DRX (Fig.3), ayant des sites basiques forts, sont les catalyseurs actifs pour la condensation du Furfural avec l'acétone et permettent d'atteindre une

grande conversion de Furfural avec formation compétitive des produits FAc et F₂Ac; mais ils sont moins sélectifs en FAc, que leurs homologues parce que leur force permet d'obtenir aussi le F₂Ac. On note d'autre part que l'influence du rapport Mg/Al sur l'activité catalytique dans la réaction étudiée n'est pas assez importante (Tableau 4). Ceci peut être relié aux résultats précédemment obtenus avec l'adsorption du phénol (Q_{ads} du phénol est pratiquement la même pour le rapport Mg/Al= 2, 2,5 et 3).

3-2-2 Evolution de la conversion du Furfural et de la sélectivité en FAc en fonction du temps.

Les vitesses initiales de réaction permettent une comparaison de l'activité des catalyseurs. Elles sont déterminées à partir de la pente de la courbe donnant le % de Furfural converti en fonction du temps (figure 9).

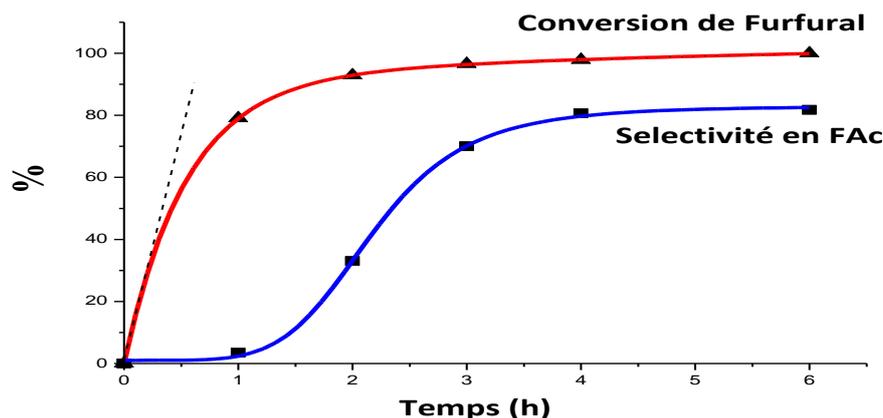


Figure 9 : Evolution de la conversion du Furfural et de la sélectivité en FAc en fonction du temps pour Mg₃Al-O à 90°C.

Les valeurs de ces vitesses initiales pour les différentes hydrotalcites et leurs oxydes mixtes correspondants, sont rassemblées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs de la vitesse initiale pour les HDLs et leurs oxydes mixtes.

Echantillon	Mg ₂ Al-CO ₃	Mg _{2,5} AlCO ₃	Mg ₃ Al-CO ₃	Mg ₂ Al-O	Mg _{2,5} Al-O	Mg ₃ Al-O
$V_0 \cdot 10^3 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	2,54	2,60	2,80	5,25	5,75	6,58

La vitesse initiale V_0 de la réaction augmente de manière significative lors de l'activation thermique des Hydrotalcites (HDLs) de différents rapports molaires. Les valeurs élevées de V_0 après activation, indiquent que le nombre de sites basiques augmente avec l'activation des catalyseurs. Cependant on observe également que V_0 de la réaction augmente légèrement avec le rapport molaire Mg/Al des HDLs synthétisés et activés, comme il a été observé précédemment dans l'étude de la basicité par adsorption du phénol.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude comparative de la basicité de certains composés hydrotalcites synthétisés et de leurs oxydes mixtes obtenus par activation thermique. A cet effet, la condensation du Furfural avec l'acétone comme réaction test et la sonde phénol, ont été choisis pour la mesure de leur basicité. Des résultats obtenus, il ressort que :

- Les solides synthétisés Mg_nAl-CO₃ et leurs oxydes mixtes correspondant Mg_nAl-O (n=2, 2,5 et 3) présentent une force basique variable;
- Les % de conversion en Furfural obtenus et les quantités de phénol adsorbé, augmentent significativement après traitement thermique à 450 °C ;
- La force basique des oxydes mixtes est beaucoup plus importante que celle des hydrotalcites non calcinées ;
- La variation du rapport Mg/Al d'une unité (2 à 3), ne présente pas d'influence notable dans la condensation du Furfural avec l'acétone à 90 °C et dans l'adsorption du phénol.
- L'évaluation de la basicité par les deux méthodes, condensation aldolique du Furfural sur l'acétone et adsorption du phénol, est bien corrélée.

Références

1. Fakhfakh N., Cognet P., Cabassud., Lucchese Y., De Los Rios M.D., *Chemical Engineering and Processing*. 47 (2008) 349-362.
2. Barrett C.J., Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A., *Appl.catal.B:Environ*.66 (2006) 111-118.
3. Xing R., Subrahmayam A.V., Olcay H., Qi W., Van Walsum P., Pendse G., Huber G.W., *Green Chem*. 12 (2010) 1933-1946.
4. West R.M., Liu Z.Y., Peter M., Gartner C.A., Dumesic J.A., *J. Mol. Catal. A: Chem*.296 (2008) 18-27.
5. Lange J.P., Van der Heide E., Van Buijtenen J, Price R., *ChemSusChem*. 5 (2012) 150-166.
6. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., *Catalysis Today*. 11 (1991) 173-301.
7. Tichit D., Bennani M.N., Figueras F., Tessier R., Kervennal J., *Appl.Clay Sci*. 13(1998) 401-415.
8. Figueras F., *Top. Catal*. 29 (2004) 189-196.
9. Tichit D., Lhouty M.H., Guida A., Huong Chiche B., Figueras F., Auroux A., Bartalini D et Garrone E., *J.Catal*.151 (1995) 50-59.
10. Figueras F., Tichit D., Bennani M.N., Ruiz R., in. *Catalysis of Organic Reactions*, ed. F. E. Herkes, Marcel. Dekker, New York. (1998) 37-49.
11. Xu W., Liu X., Ren J., Liu H., Ma Y., Wang Y., Lu G., *Microporous and Mesoporous Materials*.142 (2011) 251-257.
12. Kikhtyanin O., Kelbichova V., Vitvarova D., Kubu M., Kubicka D., *Catalysis Today*. 227 (2014) 154-162.
13. Liu H., Xu W., Liu X., Guo Yu., Guo Ya., Lu G., Wang Y., *J.Kinetics and Catalysis*. 51 (2010) 75-80.
14. Hofmeister W., Von Platen H., *Cryst. Rev*. 3 (1991) 3-29.
15. Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., *J. Phys. Chem*. 100 (1996) 8527-8534.
16. Climent M.J., Corma A., Iborra S., Epping K., Vely A., *J. of Catalysis*.225 (2004) 316-326.
17. Tichit D., Bennani M.N., Figueras F., Ruiz J. R., *Langmuir* .14 (1998) 2086-2091.
18. Hernandez-Moreno M.J., Ulibarri M.A., Rendon J.L., Serna C.J., *Physics and Chemistry of Minerals*.12 (1985) 34-38.
19. Miyata S., *Clays and Clay Minerals*. 23 (1975) 369.
20. Bish D.L., Brindley G.W., *Amer. Min*.62 (1977) 458.
21. Klopogge J.T., Wharton D., Hickey L., Frost R.L., *Am. Mineral*. 87 (2002) 623.
22. Klopogge J.T., Frost R.L., *Appl.Catal. A* 184 (1999) 61.
23. Roelofs Jules C.A.A., Van Bokhoven J.A., Van Dillen A.J., Geus J.W., de Jong K.P., *J. Chem. Eur*. 8 (2002) 5571
24. Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S., *J.Catal*.101 (1986) 352.
25. Lei X.D., Zhang F., Yang L., Gu X., Tia Y., Fu S., L.F., Evan D.G., Dua X., *J. Aiche* 53 (2007) 932
26. Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Rodero F., *Colloids Surf*. 12 (1984) 227.
27. Parida K., Das J., *J. Mol. Catal. A Chemical*. 151 (2000) 185.
28. Rousselot I., Taviot-Gueho C., Besse J.P., *Int. J. Inorg. Mater*. 1 (1999) 165.
29. Reichle W.T., *J.Catal*.94 (1985) 547.
30. Winter F., Xia X., Hereijgers B.P.C., Bitter J.H., Van Dillen A.J., Muller M., de Jong K.P., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9211.
31. Kishore D., Kannan S., *J. Mol. Catal. A Chemical*. 244 (2006) 83.
32. Prinetto F., Ghiotti G., Durand R., Tichit D., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11117.
33. Tichit D., Lhouty M., Guida A., Chiche B., Figueras F., Auroux A., Bartalini D., Garrone E., *J. Catal*. 151 (1995) 50.
34. Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaiim E., *J. Phys. Chem*. 100 (1996) 8535.
35. Hora L., Kelbichova V., Kikhtyanin O., Bortnovskiy O., Kubick D., *Catalysis Today*, 223 (2014) 138-147.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>