

## *SOMMAIRE*

## **INTRODUCTION GENERALE**

1

### **CHAPITRE I**

#### ***REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX***

#### **1. LES ZEOLITHES**

1.1 Notions structurales	4
1.2 Synthèse des zéolithes	7

#### **2. ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX**

2.1 Découverte	8
2.2 Nomenclature	11
2.3 Eléments de Structure	12
2.4 Familles dérivées	13
2.5 Propriétés et applications des aluminophosphates microporeux	14
2.5.1 Propriétés de tamis moléculaires	15
2.5.2 L'échange ionique	15
2.5.3 L'adsorption	16
2.5.4 La catalyse hétérogène	17
2.6 Hydratation des aluminophosphates microporeux	18

#### **3. INSERTION DES ELEMENTS METALLIQUES DANS LA STRUCTURE $AlPO_4-n$**

3.1 La substitution isomorphe	21
3.2 Insertion du fer dans les charpentes $AlPO_4-n$	22
3.3 Insertion du Cobalt dans les charpentes $AlPO_4-n$	25
3.3 Insertion de l'étain dans les charpentes $AlPO_4-n$	27

#### **4. STRUCTURE DES PHASES ETUDIEES**

4.1 La phase $AlPO_4-5$ (AFI)	29
4.2 La phase $AlPO_4-11$ (AEL)	30

<b><i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i></b>	33
---	----

## **CHAPITRE II**

### ***ELABORATION ET CARACTERISATION DES SOLIDES $MeAPO_4-5$ ET $MeAPO_4-11$***

<b><u>1. MECANISMES DE FORMATION DES SOLIDES MICROPOREUX</u></b>	40
<b><u>2. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES ALUMINOPHOSPHATE MICROPOREUX</u></b>	42
2.1 Préparation du gel aluminophosphate	42
2.2 Mûrissement	45
2.3 La cristallisation	45
2.4 Lavage et séchage	45
<b><u>3. SYNTHÈSE DES ALUMINOPHOSPHATES ETUDIÉS</u></b>	
3.1 Réactifs	47
3.2 Schémas et conditions de synthèse	48
3.3 Calcination	50
<b><u>4. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLIDES PRÉPARÉS</u></b>	
4.1 Analyse chimique par émission atomique	51
4.2 Diffraction des rayons X	52
4.2.1 Phase AFI	52
4.2.2 Phase AEL	56
4.2.3 Conclusion	61
4.3 Microscopie électronique à balayage	62
4.3.1 Phase AFI	62
4.3.2 Phase AEL	65
4.3.3 Conclusion	67
4.4 Etude texturale par adsorption/désorption de l'azote- la méthode BET	67
4.4.1 Détermination des surfaces spécifiques BET ( $\sigma_{BET}$ )	68
4.4.2 Détermination de la surface externe et volume poreux par la méthode-t	72
4.4.3 Répartition de la taille des pores	75
4.4.4 Conclusion	77
4.5 Mesure de l'acidité des solides préparés par thermodésorption de l'ammoniac	78

4.5.1 La distribution de la force d'acidité	79
4.5.2 La densité des centres acides	79
4.5.3 Conclusion	80
4.6 Analyse thermogravimétriques (ATG)	
4.6.1 Résultats et discussion	81
4.6.2 Conclusion	83
<b>5. <u>CONCLUSION GENERALE</u></b>	84
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b>	85

### **CHAPITRE III**

#### ***REACTIVITE DES ALUMINOPHOSPHATES SYNTHETISES DANS LA REACTION DE BENZYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE***

##### **1. APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES REACTIONS DE TYPE FRIEDEL-CRAFTS**

1.1 Historique et rappel	87
1.2 Mécanisme de la réaction	87
1.3 Applications des réactions de Friedel-Crafts	90

##### **2. REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE**

2.1 Mécanisme de réaction	91
2.2 Catalyse de la réaction	92

##### **3. REACTIVITE DES SOLIDES PREPARES DANS LA REACTION DE BENZYLATION DU BENZENE ET DU BENZENE SUBSTITUE, PAR LE CHLORURE DE BENZYLE**

3.1 Conditions expérimentales des tests catalytiques	94
3.1.1 Appareillage	94
3.1.2 Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse	95
3.1.3 Etalonnage chromatographique	95
3.1.3 Mise en œuvre du test catalytique	97
3.2 Performances des solides dans la réaction de Benzylation du benzène	97
3.3 Etude cinétique et mécanistique	100

3.3.1 influence de la température de réaction	103
3.3.2 Influence des solvants utilisés	106
3.3.3 Influence du rapport molaire Bz/CIBz	107
3.4 Réactivité des solides dans la réaction d'alkylation, par le chlorure de benzyle, du benzène substitué	108
3.4.1 Réactivité des catalyseurs dans la benzylation des composés aromatiques	109
3.4.2 Influence des effets électronique et stériques sur la réactivité	111
3.5 Effet du recyclage et du vieillissement sur la réactivité des catalyseurs	115
<b>4. <u>DISCUSSION</u></b>	116
<b>5. <u>CONCLUSION</u></b>	121
<b><i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i></b>	122

#### **CHAPITRE IV**

##### ***ETUDE STRUCTURALE DES MeAPO<sub>4-5</sub> ET MeAPO<sub>4-11</sub> SYNTHETISES***

<b>1. <u>ETUDE DES FAPO<sub>4-5</sub> ET FAPO<sub>4-11</sub> PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DU <sup>57</sup>Fe</u></b>	124
1.1 Spectre Mössbauer des FAPOs issus de synthèse	126
1.2 Spectres Mössbauer des FAPOs calcinés	128
1.3 Spectre Mössbauer obtenus à basses températures (77 K) des FAPOs calcinés	130
1.4 Discussion des résultats	132
1.5 Conclusion	135
<b>2. <u>ETUDE DES SnAPO<sub>4-5</sub> ET SnAPO<sub>4-11</sub> PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DU <sup>119</sup>Sn</u></b>	
2.1 Spectre Mössbauer des SnAPOs issus de synthèse	136
2.2 Spectres Mössbauer des SnAPOs calcinés	138
2.3 Discussion des résultats	140
2.4 Conclusion	141
<b>3. <u>ETUDE PAR RPE DES STRUCTURES CoAPO<sub>4-5</sub> ET CoAPO<sub>4-11</sub></u></b>	142
3.1 Structures CoAPO <sub>4-5</sub> et CoAPO <sub>4-11</sub> issus de synthèse	142
3.2 Structures CoAPO <sub>4-5</sub> et CoAPO <sub>4-11</sub> calcinés	142
3.3 Discussion des résultats	142
3.4 Conclusion	147

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

148

**CONCLUSION GENERALE**

149