



HAL
open science

Matériaux à porosité contrôlée sulfonés : Synthèse, Caractérisation, Etude des propriétés catalytiques

Mariam Karaki

► To cite this version:

Mariam Karaki. Matériaux à porosité contrôlée sulfonés : Synthèse, Caractérisation, Etude des propriétés catalytiques. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse; Université Libanaise, 2013. Français. NNT : 2013MULH4453 . tel-01064374

HAL Id: tel-01064374

<https://theses.hal.science/tel-01064374>

Submitted on 16 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Libanaise et Université de Haute Alsace
Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie et Ecole Doctorale Jean-Henri Lambert

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Libanaise et de l' Université de Haute Alsace

Spécialité: Chimie

Présentée par

Mariam Karaki

Matériaux à porosité contrôlée sulfonés : Synthèse, Caractérisation, Etude des propriétés catalytiques

Directeurs de thèse : **Mme Joumana Toufaily et Mme Bénédicte Lebeau**

Co-directeurs de thèse : **M. Ali Karout et Mme Nadine Essayem**

Soutenue le 08 Juillet 2013 devant la commission d'examen :

M. Jean-Marie Basset	Professeur à l'Université de Lyon Et à l'Université du Roi Abdullah des Sciences et Technologies (KAUST)	Président
M. Yannick Pouilloux	Professeur à l'Université de Poitiers	Rapporteur
M. Mohamad Ahmad	Professeur à l'Université Américaine de Beyrouth	Rapporteur
M. Tayssir Hamieh	Professeur à l'Université Libanaise	Examineur
Mme Joumana Toufaily	Professeur à l'Université Libanaise	Directeur
M. Ali Karout	Docteur à l'Université Libanaise	Co-directeur
Mme Bénédicte Lebeau	Professeur à l'Université de Haute Alsace	Directeur
Mme Nadine Essayem	Directeur de recherche au CNRS, Lyon	Co-directeur

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de cotutelle à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M) au sein de l'équipe de Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC) de l'Université de Haute Alsace, à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) au sein de l'équipe Biovert et au Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques (MCEMA) de l'Université Libanaise. Je tiens à remercier Messieurs Tayssir Hamieh et Michel Lacroix et Madame Cathie Vix pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Jean-Marie Basset qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Je tiens à remercier Messieurs Yannick Pouilloux et Mohamad Ahmad pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Monsieur Tayssir Hamieh de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes directrices de thèse Joumana Toufaily, Bénédicte Lebeau et Nadine Essayem. Tout au long des années de thèse, le savoir et la confiance qu'elles m'ont prodigués m'ont permis de m'enrichir autant sur le plan professionnel que personnel. Leurs conseils, nos discussions, leurs disponibilités malgré des emplois du temps chargés et leurs soutiens durant les périodes les plus difficiles de cette thèse m'ont été très bénéfiques et fructueux. Je remercie aussi mon co-encadrant de thèse Ali Karout pour sa confiance et ses conseils.

Je remercie chaleureusement Franck Rataboul, Chargée de Recherche C.N.R.S., pour sa disponibilité et ses conseils tout au long de mon séjour à l'IRCELYON. Les discussions étaient toujours très constructives et conviviales.

Je remercie l'ensemble des personnes des services techniques et scientifiques d'IS2M, IRCELYON et MCEMA pour leur gentillesse, leur disponibilité, leur présence au quotidien, leur soutien et leur encouragement. Je remercie tout particulièrement: Michel Soulard, Gilbert Sapaly, Habiba Nouali, Ludovic Josien, Séverinne Rigolet, Simon Gree, Laure Michelin, Anne-catherine Faust, Noëlle Cristin, Pascale Mascunan,

Françoise Bosselet, Guillaume Aubert, Chantal Lorentz, Prakash Swamy, Marion Eternot.

Je n'oublie pas bien sûr tous les anciens et actuels, collègues doctorants et post-doctorants que j'ai pu côtoyer notamment Aude-Claire, Rodrigo, Adriana, Souhila, Nabila, Lydie, Atika, Taissire, Natacha, Anne-flore, Jérémy, Guylaine, Yannick, Yassine, Emmanuel, Amira et Mohammad, avec qui j'ai passé trois années agréables.

Je remercie l'Université Libanaise pour la bourse de thèse qu'elle m'a allouée.

Je tiens à remercier mes amis Roumaysa, Nadine, Reem, Manar, Mohammad, Mira, Ali, Amani et Malak, pour les bons moments que nous avons partagés.

Mes vifs remerciements s'adressent à mes amies Khouloud, Fatima, Nada et Souad, mes confidentes et partenaires de rires et de larmes. Je tiens toutefois à les remercier pour leur grande amitié, pour leur fidélité et leur soutien aux moments les plus difficiles.

J'adresse enfin mes plus profonds sentiments à mes parents, à mes frères et sœurs, Racha, Ali, Hassan, Bassima, Mahdi, Amani et à toute ma famille qui, grâce à leur patience et leur encouragement m'ont permis d'affronter l'éloignement avec sérénité et de rester enthousiaste durant mon séjour en France. Merci pour leur soutien inconditionnel.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur la valorisation de la biomasse par catalyse solide acide.....	5
II. Hydrolyse des polysaccharides par catalyse acide hétérogène monofonctionnelle.....	6
II.1. Résines échangeuses de cations.....	6
II.2. Oxydes métalliques	8
II.3. Carbones amorphes sulfonés.....	8
II.4. Catalyseurs poreux à base de silices	11
III. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOs).....	13
III.1. Historique des silices mésoporeuses organisées (SMO).....	13
III.2. Synthèse des solides mésoporeux organisés.....	16
III.3. Matériaux organo-siliciques hybrides.....	17
III.4. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOs).....	19
III.4.1. Synthèse des PMOs avec des agents ioniques.....	21
III.4.2. Synthèse des PMOs avec des agents non-ioniques.....	22
III.4.3. Fonctionnalisation des PMOs.....	22
a. Sulfonation directe.....	23
b. Greffage post-synthèse d'un PMOs préexistant.....	29
c. Co-condensation de deux précurseurs siliciques.....	29
IV. Hydrolyse de la cellobiose.....	33
IV.1. Hydrolyse de la cellobiose par catalyse acide en phase homogène.....	34
IV.2. Hydrolyse de la cellobiose par catalyse acide en phase hétérogène.....	35
V. Conclusion.....	40
VI. Références bibliographiques.....	42

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction.....	48
II. Réactifs utilisés.....	48
III. Protocole expérimentale	
a. Synthèse de Ph-SBA-15.....	49

b. Synthèse de Ph-SBA-1.....	49
c. Synthèse de Ph-KIT-6.....	49
d. Synthèse de Ph-SBA-15-SO ₃ H in situ.....	50
e. Synthèse de Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé.....	50
f. Synthèse des répliques carbonées.....	50
g. Sulfonation des matériaux.....	51
IV. Test catalytique	
a. Hydrolyse de la cellobiose.....	51
b. Déshydratation d'isopropanol.....	52
V. Techniques de caractérisation des matériaux solides	
a. Diffraction de rayon X sur poudre (DRX).....	52
b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.....	54
c. Microscopie électronique à balayage.....	58
d. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide.....	58
e. XPS.....	62
f. Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie.....	62
VI. Techniques de caractérisation des solutions	
a. Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC).....	64
b. Mesure du carbone organique total (COT) sur la phase liquide.....	65
VII. Références bibliographiques.....	66

**CHAPITRE III: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ORGANOSILICATES
MESOPOREUX SULFONÉS DE TYPE SBA-15. APPLICATION À L'HYDROLYSE DE
LA CELLOBIOSE ET À LA DESHYDRATATION D'ISOPROPANOL.**

I. Introduction.....	68
II. Caractérisations physico-chimiques des matériaux de type SBA-15	
a. Diffraction de rayons X sur poudre.....	68
b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.....	70
c. Microscopie électronique à balayage.....	73
d. Spectroscopie RMN du ¹³ C à l'état solide.....	73
e. Spectroscopie RMN du ²⁹ Si à l'état solide.....	75
III. Caractérisation des propriétés acides des Ph-SBA-15-SO ₃ H.....	77

IV. Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des Ph-PMOs-SO ₃ H.....	80
IV.1. Conversion non catalytique de la cellobiose.....	80
IV.2. Influence du type de catalyseur sur la conversion de la cellobiose.....	81
IV.3. Influence du temps de la réaction sur la conversion de la cellobiose.....	82
IV.4. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs.....	83
IV.5. Influence de la température de la réaction sur la stabilité des catalyseurs.....	84
IV.6. Etude de la recyclabilité des catalyseurs.....	86
a. Calorimétrie d'adsorption d'ammoniac des matériaux lavés.....	87
b. Spectroscopie RMN du ¹³ C à l'état solide des matériaux lavés.....	87
c. Mesure du carbone organique total (COT) dans la phase liquide.....	89
V. Déshydratation de l'isopropanol (IPA).....	90
VI. Conclusion.....	96
VII. Références bibliographiques.....	97

**CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ORGANOSILICATES
MÉSOPOREUX SULFONES DE TYPE SBA-1 et KIT-6. APPLICATION A
L'HYDROLYSE DE LA CELLOBIOSE ET A LA DESHYDRATATION
D'ISOPROPANOL.**

I. Introduction.....	99
II. Caractérisations physico-chimiques des Ph-PMOs-SO ₃ H	
II.1. Matériaux de type SBA-1	
a. Diffraction de rayons X sur poudre.....	100
b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.....	101
c. Microscopie électronique à balayage.....	102
d. Spectroscopie RMN du ²⁹ Si à l'état solide.....	103
II.2. Matériaux de types KIT-6	
a. Diffraction de rayons X sur poudre.....	104
b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.....	106
c. Microscopie électronique à balayage.....	108
d. Spectroscopie RMN du ²⁹ Si à l'état solide.....	108
III. Caractérisation des propriétés acides des Ph-PMOs-SO ₃ H.....	110
IV. Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des Ph-PMOs-SO ₃ H	

IV.1. Hydrolyse de la cellobiose.....	112
IV.2. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs.....	112
IV.3. Essais de stabilisation.....	113
V. Déshydratation de l'isopropanol (IPA).....	115
VI. Conclusion.....	118
VII. Références bibliographiques.....	119

**CHAPITRE V : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES REPLIQUES CARBONÉES
SULFONÉES. APPLICATION À L'HYDROLYSE DE LA CELLOBIOSE.**

I. Introduction.....	121
II. Etat de l'art.....	121
II.1. Procédés d'obtention des carbones poreux.....	121
a. Carbonisation.....	121
b. Préparation des matériaux carbonés.....	122
c. Synthèse des carbones mésoporeux par voie directe.....	122
d. Technique de nanomoulage.....	123
II.2. Répliques carbonées de silice mésoporeuses à porosité organisée.....	123
II.3. Les matériaux carbonés sulfonés et leurs applications en catalyse.....	125
III. Caractérisation physico chimiques des Répliques	
a. Diffraction de rayons X sur poudre.....	128
b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.....	129
c. Microscopie électronique à balayage.....	131
IV. Caractérisation des propriétés acides des Répliques.....	132
V. Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des catalyseurs.....	135
V.1. Hydrolyse de la cellobiose.....	135
V.2. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs.....	136
V.3. Essais de stabilisation des catalyseurs.....	137
VI. Conclusion.....	139
VII. Références bibliographiques.....	140
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	142
ANNEXE.....	145

INTRODUCTION

Les polysaccharides forment une importante partie de la biomasse disponible dans la nature. Ils constituent la source de carbone renouvelable la plus importante. L'utilisation des polysaccharides comme matière première renouvelable est un enjeu majeur pour le remplacement de produits issus du pétrole, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou de l'industrie à travers la production d'intermédiaires chimiques.

Différentes voies de transformation des polysaccharides ont émergé depuis l'année 1811, date à laquelle C.S. Kirckhof découvrait l'hydrolyse des polysaccharides au moyen de catalyseurs acides homogènes ou d'enzymes. Les premiers procédés emploient des acides liquides pour catalyser l'hydrolyse des polysaccharides, posant actuellement des problèmes tant sur le plan environnemental et sécurité que sur le plan économique.

Pour palier les inconvénients liés à l'emploi de catalyseurs acides homogènes, l'emploi d'enzymes coupant sélectivement les liaisons glycosidiques en glucose a été étudié. L'hydrolyse enzymatique présente l'avantage d'être très sélective pour la formation de glucose, comparativement aux procédés d'hydrolyse acide. Néanmoins, les problèmes de coût, de stabilité (pH et température optimale), d'inhibition par certains composés et d'activité des enzymes rendent cette voie de transformation difficile à développer industriellement.

Le développement de nouvelles méthodes de valorisation des polysaccharides a logiquement émergé ces dernières années, en employant des catalyseurs hétérogènes. A partir des années 1990, plusieurs types des catalyseurs solides acides ont été impliqués dans la réaction d'hydrolyse des polysaccharides : les résines échangeuses de cations, les oxydes métalliques, les zéolithes, les carbones amorphes sulfonés, les matériaux poreux à base de silice et récemment les organosilicates mésoporeux périodiques sulfonés.

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser plusieurs types d'organosilicates mésoporeux périodiques sulfonés et de faire une évaluation comparée de leur performance dans l'hydrolyse de la cellobiose, un disaccharide modèle de la

cellulose. Une recherche de corrélations: activités, acidité, texture poreuse et stabilité a ainsi été réalisée.

Ce manuscrit comportera les chapitres suivants :

- Une étude bibliographique (**chapitre I**) portant dans une première partie sur l'hydrolyse des polysaccharides par différents catalyseurs hétérogènes monofonctionnels. Puis une deuxième partie présentant des généralités sur les matériaux poreux à base de silice et une étude détaillée des organosilicates mésoporeux périodiques sulfonés. Une dernière partie portera sur l'hydrolyse de la cellobiose.

- La partie expérimentale (**chapitre II**) décrit les réactifs employés, les protocoles de synthèses des matériaux étudiés, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail et les conditions expérimentales des tests catalytiques.

- Le **chapitre III** porte sur :

- La synthèse et la caractérisation des organosilicates mésoporeux périodiques de type SBA-15 contenant un groupement phényle dans leurs murs poreux (Ph-SBA-15) et leur sulfonation par trois différentes méthodes ; deux méthodes post-synthèse à partir de Ph-SBA-15 (la sulfonation par l'acide chlorosulfonique et le greffage du 3-mercaptopropyl triméthoxysilane suivi d'une oxydation par H_2O_2) et la troisième méthode par co-condensation de 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène et de 3-mercaptopropyl triméthoxysilane avec oxydation simultanée par H_2O_2 .
- L'évaluation de leurs performances catalytiques dans la réaction d'hydrolyse de cellobiose en phase aqueuse et la déshydratation d'isopropanol (IPA) en phase gazeuse.
- L'étude de leur stabilité dans les milieux réactionnels.

- Par analogie avec le chapitre III, Le **chapitre IV** concerne :

- La synthèse et la caractérisation des organosilicates mésoporeux périodiques de type SBA-1 et KIT-6 contenant un groupement phényle dans leurs murs (Ph-PMOs) et leur sulfonation directement par l'acide chlorosulfonique.
- L'évaluation de leur performance catalytique dans la réaction d'hydrolyse de cellobiose en phase aqueuse et la déshydratation d'isopropanol (IPA) en phase gazeuse.
- L'étude de leur stabilité dans les milieux réactionnels.
- Les essais de stabilisation thermique des catalyseurs.

- Le **chapitre V** étudiera :

- La synthèse et la caractérisation des charbons et des répliques carbonées sulfonés par l'acide chlorosulfonique et l'acide chlorhydrique.
- L'évaluation de leur performance catalytique dans la réaction d'hydrolyse de cellobiose en phase aqueuse et la déshydratation d'isopropanol (IPA) en phase gazeuse.
- L'étude de leur stabilité dans les milieux réactionnels.
- Les essais de stabilisation thermique des catalyseurs.

Enfin, dans une conclusion générale, les principaux résultats ainsi que les perspectives de ce travail de thèse seront présentés.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	Généralités sur la valorisation de la biomasse par catalyse solide acide	5
II.	Hydrolyse des polysaccharides par catalyse acide hétérogène monofonctionnelle.....	6
II.1.	Résines échangeuses de cations	6
II.2.	Oxydes métalliques	8
II.3.	Carbones amorphes sulfonés.....	8
II.4.	Catalyseurs poreux à base de silices	11
III.	Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOs).....	13
III.1.	Historique des silices mésoporeuses organisées (SMO).....	13
III.2.	Synthèse des solides mésoporeux organisés.....	16
III.3.	Matériaux organo-siliciques hybrides.....	17
III.4.	Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOs).....	19
III.4.1.	Synthèse des PMOs avec des agents ioniques	21
III.4.2.	Synthèse des PMOs avec des agents non-ioniques.....	22
III.4.3.	Fonctionnalisation des PMOs	22
a.	Sulfonation directe	23
b.	Greffage post-synthèse d'un PMOs préexistant	29
c.	Co-condensation de deux précurseurs siliciques.....	29
IV.	Hydrolyse de la cellobiose	33
IV.1.	Hydrolyse de la cellobiose par catalyse acide en phase homogène.....	34
IV.2.	Hydrolyse de la cellobiose par catalyse acide en phase hétérogène.....	35
V.	Conclusion	40
VI.	Références bibliographiques.....	42

I. Généralités sur la valorisation de la biomasse par catalyse solide acide

Les interactions acide-base constituent l'un des processus les plus fréquents en chimie organique ou minérale. Elles tiennent lieu de force motrice dans la catalyse d'un grand nombre de transformations biologiques et chimiques. De nombreux domaines font appel à la catalyse acido-basique, avec souvent des retombées directes dans la vie quotidienne. C'est le cas par exemple des industries de transformation des ressources fossiles, notamment du pétrole, en carburants liquides utilisables par la société, de la synthèse de grands intermédiaires ou de produits chimiques à très haute valeur ajoutée.

Les applications les plus importantes appartiennent donc au domaine du raffinage et de la pétrochimie. Mais en raison de la raréfaction des ressources fossiles l'industrie pétrolière et chimique se doit à présent d'envisager l'utilisation de matières premières renouvelables issues de la biomasse.

La biomasse lignocellulosique regroupe toute matière organique disponible dans la nature. Elle est principalement composée de lignine, de cellulose et d'hémicelluloses. Elle se révèle être une source d'énergie considérable, et constitue, de plus une source de carbone renouvelable importante. De ce fait, le développement à grande échelle de sa valorisation en biocarburants et molécules plateformes est primordial, dans le cadre d'une substitution partielle voire d'un remplacement à long terme des produits issus de l'industrie pétrolière

La production annuelle de biomasse est estimée à 200×10^{12} kg¹, dont 6×10^9 kg sont actuellement exploités dans des applications alimentaire et non alimentaire². Il est à noter que 97% de cette production est destinée à l'industrie agro-alimentaire. La biomasse non alimentaire sert surtout au chauffage et à la fabrication du papier.

Les carbohydrates représentent 75 % de la biomasse, et leur transformation en carburants, énergie et molécules plateformes est complexe, en raison de la polyfonctionnalité de cette matière première.

Les catalyseurs, en raison de leur activité élevée et souvent leur prix attractif, sont toujours largement utilisés dans l'industrie. Cependant, les procédés de catalyse homogène présentent des problèmes tels que le coût de la séparation des catalyseurs des produits de la réaction et du traitement des effluents. La biocatalyse apparaît comme une alternative possible à la catalyse homogène conventionnelle. En effet, le recours à une catalyse enzymatique présente l'avantage d'éviter les problèmes de corrosion et de rejet des effluents

liquides non toxiques. De plus, elle est plus active à basse température et plus sélective que les catalyseurs homogènes.

L'utilisation des catalyseurs solides acides pour la transformation de la biomasse suscite beaucoup d'attention. Les catalyseurs solides peuvent être mis en œuvre en phases liquide et gazeuse, et l'un des principaux avantages de ce type de catalyseur est leur facilité de séparation après réaction, ce qui permet leur réutilisation. D'une façon générale ces catalyseurs sont moins toxiques et moins dangereux que les acides liquides minéraux. Ces catalyseurs solides acides peuvent être associés à d'autres fonctions catalytiques, comme une fonction hydro/déshydrogénante. Ces catalyseurs multifonctionnels peuvent alors être appliqués pour transformer les sucres et/ou leurs produits de déshydratation dans des réactions tandem ou cascade.

La transformation de mono et polysaccharides est assez complexe et souffre d'un manque de sélectivité principalement due à la forte réactivité des produits de réaction dans les conditions de leur préparation. Parmi les réactions de conversion des carbohydrates, l'hydrolyse, basée sur la catalyse solide acide est la plus étudiée.

II. Hydrolyse des polysaccharides par catalyse acide hétérogène monofonctionnelle

L'hydrolyse des polysaccharides, tels que la cellulose, l'amidon, le saccharose ou autres di-saccharides et les oligosaccharides, implique une coupure des liaisons glycosidiques. L'hydrolyse des polysaccharides a été découverte en 1811 par Constantine Sigmund Kirchof utilisant des catalyseurs acides homogènes et des enzymes³. A partir des années 1990, des catalyseurs solides acides ont été impliqués dans la réaction d'hydrolyse des carbohydrates⁴.

Dans la littérature, plusieurs classes de catalyseurs solides acides sont rapportés, citons parmi les plus importantes : les résines échangeuses de cations, les oxydes métalliques, les zéolithes, les carbones amorphes sulfonés et les matériaux poreux à base de silice. Quelques exemples de réactivité de saccharides avec ces types de catalyseurs sont présentés ci-dessous.

II.1. Résines échangeuses de cations

Les résines échangeuses de cations portant des groupements sulfonates sont décrites comme étant très efficaces pour l'hydrolyse du sucrose^{5,6}. En effet, dès 25-70°C, une

conversion de sucrose de 97% avec une sélectivité de 97% en produits (48,5% de fructose et de glucose 48,5%) ont été reportées⁷. Par contre, ces résines ont été décrites comme inactives dans le cas d'hydrolyse de la cellulose à cause de mauvais contacts solide/solide entre les sites acides greffés (groupements sulfonés) et la cellulose insoluble dans les solvants conventionnels⁸.

De la même façon, Hägerdal et al⁹ ont signalé que le NAFION 501 (résine perfluorée sulfonée) est efficace pour l'hydrolyse des disaccharides solubles. Ces auteurs ont étudié en particulier l'effet de l'addition de chlorure de sodium dans l'hydrolyse du cellobiose. Ils ont observé que la présence de chlorure de sodium dans l'eau augmente la conversion de la cellobiose. En effet, en présence de 10% en masse de chlorure de sodium, 80% de cellobiose a été converti à 95°C après 6 h. Une conversion de 15 % seulement a été atteinte sans l'ajout de chlorure de sodium. Mais, ce qui est clair dans cette étude est que l'ajout de NaCl a favorisé la catalyse homogène, après un échange entre Na⁺ et H⁺ des groupes sulfonés (libération d'HCl dans le milieu).

Yoshioka et al¹⁰ ont étudié l'activité catalytique d'une résine fibreuse échangeuse d'ions sulfonée à base de polystyrène-polypropylène pour l'hydrolyse du sucrose. Ils ont constaté que la surface spécifique élevée de ce type de résine, plus importante que celle des résines classiques, améliore l'accessibilité du sucrose aux sites catalytiques.

De la même manière, Mizota et al¹¹ ont greffé des chaînes polymères sulfonés sur un polymère de type polystyrène. La flexibilité des chaînes de polymères permettrait une meilleure accessibilité du sucrose aux sites catalytiques et ce catalyseur acide est dix fois plus actif que les résines classiques utilisées dans l'hydrolyse du sucrose.

L'accessibilité des sites catalytiques aux carbohydrates étant la clé du processus, Nasef et al¹² ont étudié en 2005 l'hydrolyse du sucrose par des membranes greffées par irradiation, d'un poly (tétrafluoroéthylène-co-éther vinylique perfluoré)-greffé- polystyrène sulfonique (PFA-g-PSSA). Ces membranes ont été préparées par des étapes simultanées d'irradiation et de greffage de styrène sur des films du PFA en utilisant un rayonnement δ suivie d'une sulfonation avec l'acide chlorosulfonique. Les auteurs ont montré que ces membranes présentent une activité catalytique plus importante que les résines échangeuses de cations classiques. Par ailleurs, ils ont constaté que l'augmentation du nombre de groupements sulfonique de 28 % à 63 % sur la surface de la membrane, fait augmenter logiquement l'activité catalytique du fait de l'augmentation du nombre de groupements sulfonique. Il a aussi été suggéré que cette augmentation d'activité pouvait être attribuée à une

augmentation de l'hydrophilie du catalyseur, ainsi que de la mobilité des chaînes de polymère et donc l'accessibilité des sites catalytiques.

II.2. Oxydes métalliques

En 2008, Takagaki et al¹³ ont évalué le potentiel d'oxydes métalliques HTiNbO₅ et HNbMoO₆ sur l'hydrolyse du sucrose, de la cellobiose, de l'amidon et de la cellulose. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été comparées aux catalyseurs classiques, telles que les résines échangeuses de cations (Nafion NR50 et Amberlyst-15), les zéolites protoniques (H-ZSM5, Si/Al= 90), et de l'acide niobique (Nb₂O₅, nH₂O). Quel que soit le catalyseur acide testé, y compris également l'acide sulfurique, le taux d'hydrolyse de cellobiose est significativement inférieur à celui du sucrose. Il faut bien noter qu'aucune dégradation du fructose ou du glucose n'a été observée.

Les auteurs montrent dans cette étude que la stabilité hydrothermale du catalyseur conduit à des conversions élevées. Une meilleure accessibilité des polysaccharides sur les sites actifs du catalyseur ayant une structure lamellaire est aussi évoquée par les auteurs comme étant déterminante pour une conversion efficace.

Les oxydes sulfatés forment une classe de catalyseurs solides largement utilisés en catalyse hétérogène, ces oxydes présentent des sites acides très forts. Onda et al¹⁴ a réalisé en 2008, l'hydrolyse de la cellulose en regroupant plusieurs types de catalyseurs hétérogènes acides. La réaction se déroule à 150°C pendant 24h sous agitation. Parmi les solides testés, la zircone sulfatée a donné un rendement de 13% en glucose. Néanmoins, des problèmes de lixiviation ont été rencontrés durant l'hydrolyse de la cellulose pour la zircone sulfatée, rendant tout recyclage impossible.

II.3. Carbones amorphes sulfonés

Les carbones amorphes sulfonés peuvent être obtenus par une sulfonation des composés organiques issus de l'amidon et la cellulose. Après la pyrolyse incomplète du précurseur de carbone, les groupes SO₃H peuvent être introduits par sulfonation avec de l'acide sulfurique. Après ce traitement, la présence d'un acide carboxylique et des groupes sulfonates à la surface de ces matériaux carbonés amorphes a été démontrée.

En 2008, Suganuma et al¹⁵ ont évalué l'activité catalytique pour l'hydrolyse de la cellulose d'un composé carboné amorphe possédant des groupements SO₃H. Le catalyseur est préparé par traitement thermique de cellulose microcristalline Avicel[®] puis fonctionnalisé

par action d'acide sulfurique fumant. L'hydrolyse de cellulose Avicel[®], est effectuée à 100°C pendant 3 heures. D'autres catalyseurs usuels ont aussi été testés pour pouvoir effectuer une comparaison, comme le montre le Tableau 1. On peut ainsi observer que la cellulose n'est pas convertie en présence de catalyseurs acides conventionnels comme l'acide niobique, la H-mordenite, le Nafion ou encore l'Amberlyst 15, alors que le carbone amorphe permet d'obtenir un rendement global de 68% en hydrolysats, dont 4% de glucose et 64% de β -1,4-glucan (de type cellobiose ou cellotriose).

Tableau 1: Hydrolyse de la cellulose par différents catalyseurs acides¹⁵

Catalyseur	Gp fonctionnel	Densité mmol/g	S spécifique m ² /g	Rendements en produits d'hydrolyse %
H ₂ SO ₄		20,4	-	Glucose : 10% β -1,4 glucan : 38%
Acide niobique	OH	0,4	90	-
H-mordenite	H ⁺	1,4	480	-
Nafion	SO ₃ H	0,9	<1	-
Amberlyst-15	SO ₃ H	4,8	50	Glucose : 4%
C amorphe-SO ₃ H	SO ₃ H	1,9	2	Glucose : 4% β -1,4 glucan : 64%
	COOH	0,4		
	OH phénolique	2		

De plus, le catalyseur C_{amorphe} sulfoné ne montrerait aucune lixiviation et garderait la même activité catalytique après 25 réutilisations.

Les auteurs expliquent que l'efficacité de ce catalyseur, C_{amorphe}, serait due à une forte affinité pour les β -1,4-glucan, y compris la cellulose. Cette forte interaction, permettant une conversion efficace de la cellulose en glucose, est reliée aux groupements SO₃H et OH phénoliques du C_{amorphe}, qui permettrait d'adsorber sélectivement les β -1,4-glucan, sans adsorber le glucose. Ainsi, malgré une faible surface spécifique (2m²/g) et une acidité de Brønsted bien inférieure à celle de l'amberlyst-15, le C_{amorphe} est décrit comme un catalyseur efficace de l'hydrolyse de la cellulose de part sa capacité à adsorber sélectivement les β -1,4-glucan et sa tolérance à l'eau. Cela semble montrer que l'interaction de surface entre le catalyseur et la cellulose est un paramètre aussi important que l'acidité intrinsèque du catalyseur.

En 2008, Onda et al¹⁴ ont réalisé l'hydrolyse de la cellulose en regroupant plusieurs types de catalyseurs hétérogènes acides, dont certains déjà testés lors de l'étude de Fukuoka. En particulier, du charbon actif et du charbon actif sulfoné ont été testés. Le charbon sulfoné est obtenu par traitement avec de l'acide sulfurique dans le but d'augmenter ses propriétés acides. La réaction se déroule à 150°C pendant 24h sous agitation.

Les supports possédant la plus grande surface spécifique et le plus grand nombre de sites acides sont le charbon actif et le charbon actif sulfoné. Les résultats catalytiques sont regroupés dans la Figure 1. Les supports silice et alumine n'ont presque aucune activité catalytique et sont similaires à la réaction sans catalyseur. Les zéolithes protoniques présentent des activités supérieures au cas sans catalyseur.

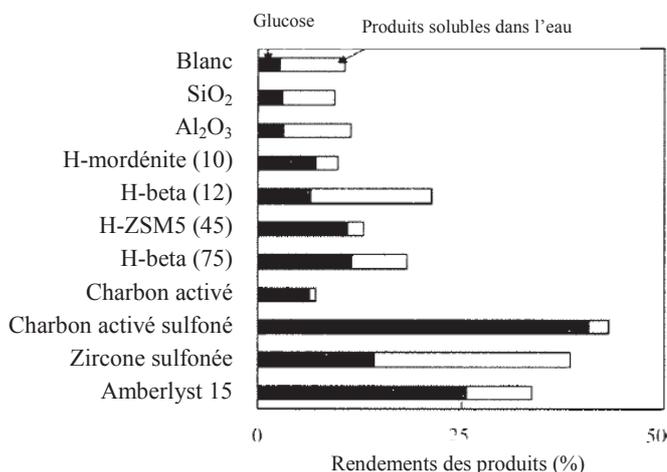


Figure 1: Rendement des produits obtenus lors de l'hydrolyse de la cellulose par divers catalyseurs solides acides¹⁴.

D'après les auteurs, le charbon actif, non modifié, de part la faible acidité de ses groupements fonctionnels de surface (fonctions acides carboxyliques), expliquerait une faible activité pour l'hydrolyse de la cellulose. Les auteurs expliquent que le charbon actif sulfoné, grâce à la forte acidité des groupements SO₃H de surface, permet d'obtenir des rendements élevés, de 40,5% en glucose et 2% de produits solubles autres. On peut donc observer que le charbon actif sulfoné présente en plus d'une forte activité catalytique une forte sélectivité en glucose (95%).

Parmi les solides testés, l'Amberlyst-15 a donné un rendement en glucose significatif (25,5%). Néanmoins, des problèmes de stabilité hydrothermale ont été rencontrés avec l'Amberlyst-15 dans les conditions de réaction employées. Le charbon actif sulfoné semble donc constituer un catalyseur approprié pour l'hydrolyse de la cellulose, en présentant une forte activité et une sélectivité élevée en glucose. Des essais de recyclage ont aussi été entrepris, en utilisant trois fois de suite le même catalyseur, des résultats similaires en termes d'activité et de rendement en glucose ont été obtenus.

II.4. Catalyseurs poreux à base de silices

Les résultats présentés pour les résines échangeuses de cations ont souligné que l'accessibilité des sites catalytiques est un paramètre clé pour l'hydrolyse des carbohydrates par catalyse hétérogène. Même si les résines échangeuses de cations soient particulièrement efficaces, leur instabilité à des températures supérieures à 130°C représente un inconvénient majeur. Afin de contourner ce problème, l'attention a été dirigée vers des catalyseurs poreux à base de silice. Ces supports solides inorganiques présentent une grande surface spécifique, des larges pores et seraient à priori plus stables que les résines organiques à température plus élevée.

Les zéolithes représentent toujours le système le plus étudié en catalyse acide hétérogène et sont maintenant appliquées à une grande variété de réactions. Elles appartiennent à la famille des tectosilicates et sont caractérisées par une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 , chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. T représente généralement les éléments silicium et aluminium. Pour les matériaux aluminosiliciques, la présence de cations de compensation de charge de la charpente minérale permet leur utilisation comme échangeurs d'ions. De plus, le remplacement des cations de compensation par des protons confère aux zéolithes des propriétés acides. Elles peuvent être utilisées dans le domaine de la catalyse acide.

Le système de canaux de ces tamis moléculaires donne des solides avec des grandes surfaces spécifiques et volumes poreux susceptibles d'adsorber une grande quantité de carbohydrates selon leur taille. Ce fait, combiné avec la possibilité de générer des sites actifs à l'intérieur des canaux et des cavités zéolithiques, peut être considéré comme un microréacteur catalytique. Dans une réaction catalysée, un réactif subit une séquence d'événements élémentaires avant de devenir un produit désorbé. En présence de zéolite comme catalyseur, la séquence débute par une diffusion des réactifs à travers les micropores de la zéolite pour parvenir à un site actif, puis l'adsorption du réactif sur le site actif, la réaction chimique pour donner le produit adsorbé, la désorption du produit, et, enfin, la diffusion du produit à travers les canaux de la zéolite.

En 1994, Laketic et al¹⁶ ont étudié pour la première fois l'hydrolyse du sucrose en utilisant les zéolithes Y ayant des rapports Si/Al différentes (27, 55, 110) comme catalyseur. Il a été observé une augmentation du rendement en glucose avec le rapport Si/Al. Il est mentionné que les zéolithes avec un fort rapport Si/Al ont un caractère hydrophobe plus prononcé.

L'utilisation des zéolites en hydrolyse des carbohydrates peut être limitée à cause de leur faible ouverture des pores. Dans la plupart des cas, seule la surface extérieure serait accessible aux réactifs. Pour ces raisons, de nombreuses études ont mis l'accent sur les silices mésoporeuses sulfonées. La présence de canaux uniformes, avec des tailles de pores importantes (2-9 nm) offre des avantages notables par rapport aux zéolithes.

Les silices mésoporeuses sulfonées ont donné de bons résultats pour l'hydrolyse des carbohydrates avec des valeurs de conversion et des sélectivités élevées, mais leur instabilité dans l'eau représente une contrainte importante. En 2002, Inagaki et al¹⁷ ont décrit pour la première fois la synthèse d'organosilicates mésoporeux périodiques (PMOs) possédant des parois cristallines. Ces PMOs ont été obtenus en utilisant le 1,2-bis(triéthoxysilyl)benzène comme précurseur silyllé. La structure de ces Ph-PMOs consiste en une alternance de groupements benzène et d'atomes silicium. Le groupe d'Inagaki a ensuite montré que ces Ph-PMOs pouvaient être fonctionnalisés avec des groupements sulfonés (Ph-PMOs-SO₃H).

Suite à cette découverte, Fukuoka et al¹⁸ ont montré que les Ph-PMOs-SO₃H sont des catalyseurs solides acides très robustes dans l'eau. De par leurs larges pores (2-3 nm), ils ont appliqués ces catalyseurs dans la réaction d'hydrolyse de sucrose et d'amidon. En comparaison avec le Nafion, la zéolithe H-ZSM-5 et les silices mésoporeuses sulfonées, les Ph-PMOs-SO₃H et l'amberlyst-15 ont donné les meilleurs résultats avec une conversion de 80% de sucrose à 80°C après quatre heures de réaction, et le fructose et le glucose sont les seuls produits formés. En plus, les Ph-PMOs-SO₃H ont été recyclés avec succès sans aucune modification de l'activité catalytique. Tandis qu'avec le Nafion et les silices mésoporeuses sulfonées, ils ont observé une baisse d'activité catalytique, alors qu'aucune réaction n'est observée avec la H-ZSM-5, zéolithe à pores moyens. Ce qui démontre l'efficacité de Ph-PMOs-SO₃H comme catalyseur. Remarquablement, le Ph-PMOs-SO₃H est aussi active pour l'hydrolyse de l'amidon, mais avec une activité par sites acides 10 fois plus faible.

De ce qu'on a vu les PMOs sulfonés présentent l'avantage des pores de diamètres plus grands par rapport aux zéolithes et la stabilité par rapport aux silices mésoporeuses organisées. La partie suivante présente une étude bibliographique de la synthèse des PMOs sulfonés ainsi que l'historique des silices mésoporeuses organisées et les méthodes d'insertion des groupements organiques dans ces matériaux.

III. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOs)

Après une brève description des silices mésoporeuses organisées et des PMOs, nous présentons dans un premier temps les travaux relatifs à la synthèse des PMOs puis leur fonctionnalisation par des groupements sulfoniques. Dans un deuxième temps, nous décrivons leur utilisation comme catalyseurs acides solides. En particulier, nous ferons un état de l'art détaillé sur la stabilité de ces matériaux, point crucial qui a été étudié principalement dans ce travail de thèse.

Nous allons donc commencer par rappeler l'histoire des silices mésoporeuses organisées, puis nous montrerons le rôle du tensioactif dans la synthèse des matériaux mésoporeux organisés. Ensuite, les méthodes d'insertion des groupements organiques dans les matériaux siliciques seront présentés, jusqu'à la synthèse des PMOs, leur fonctionnalisation et leur stabilité.

III.1. Historique des silices mésoporeuses organisées (SMO)

La découverte des silices mésoporeuses organisées au début des années 90 a offert de nouvelles perspectives aux zéolithes grâce à des pores plus larges avec possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau^{19,20}.

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) trois types de matériaux sont distingués²¹:

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

La Figure 2 présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en tailles de pore.

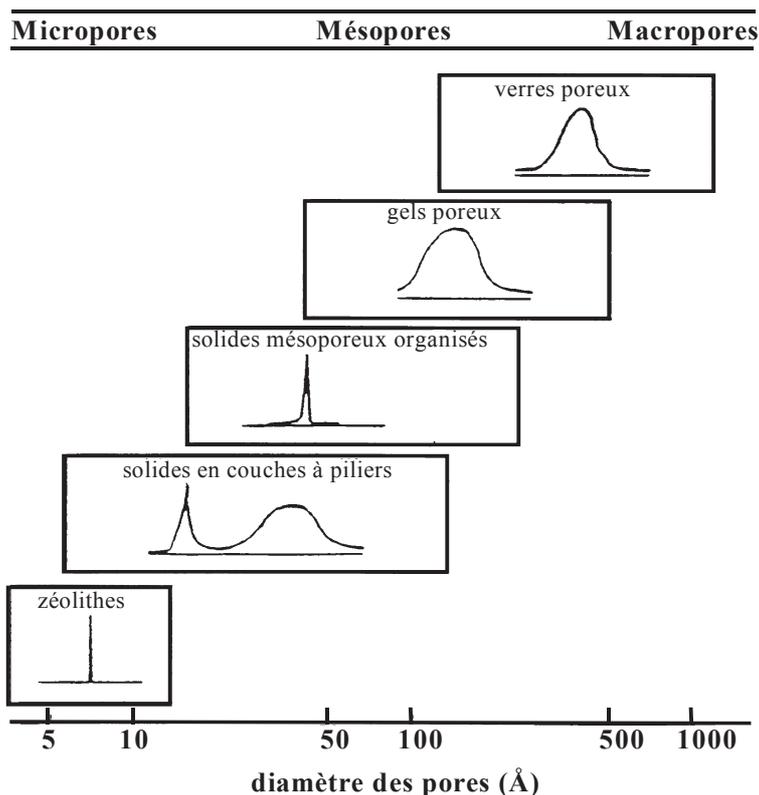


Figure 2 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en tailles de pore²².

Les solides mésoporeux organisés présentent des distributions en taille de pores étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée. De plus, leur porosité est spatialement organisée ce qui la rend régulière. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux silices mésoporeuses organisées en raison de leur porosité importante et contrôlable. Les solides obtenus possèdent de larges pores (2 à 15 nm), un volume poreux important (1 à 2 cm³.g⁻¹) et une surface spécifique élevée de l'ordre de 1000 m².g⁻¹. De plus, ces matériaux offrent de nombreuses possibilités de fonctionnalisation.

Les premiers travaux sur les solides mésoporeux organisés datent de 1990. Yanagisawa et al²³ publient la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire de formule C_xH_{2x+1}N⁺(CH₃)₃ ou C_nTMA⁺ avec 12 < n < 18. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémite de formule NaHSi₂O₅, 3H₂O, et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (FSM : Folded Sheets Mesoporous materials), avec 12 < n < 18.

Une équipe de recherche de la société Mobil Oil dépose un brevet en 1991 sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire²⁴. Ces molécules

organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes.

Dès lors une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte^{25,26}. Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter). D'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores plus larges.

En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et al rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques²⁷. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3^{28,29}. En 1995, Tanev et al³⁰ proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés³¹. En outre, Zhao et al ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs^{32,33}.

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI³⁴, FDU³⁵, KIT³⁶, TUD³⁷... L'ensemble de ces solides mésostructurés est présenté par Zhao³⁸. Les structures mésoporeuses des matériaux synthétisés dans ce travail de thèse sont représentées sur la Figure 3.

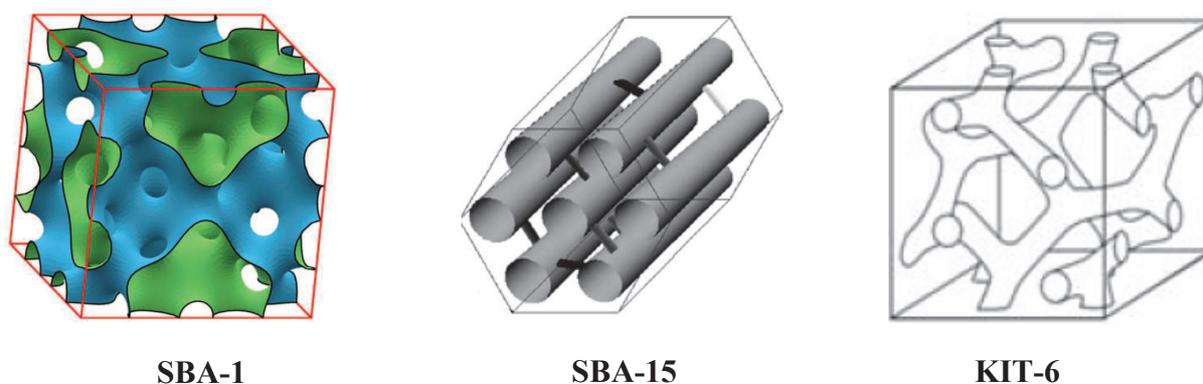


Figure 3: Représentations schématiques de phases mésostructurées des matériaux de type SBA-1³⁹, SBA-15⁴⁰ et KIT-6⁴¹.

III.2. Synthèse des solides mésoporeux organisés

La synthèse des solides mésoporeux organisés est basée sur les interactions entre le tensioactif organique et le précurseur de silice qui sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Ces interactions sont dépendantes de la nature du tensioactif.

Le tensioactif, est une molécule amphiphile (Figure 4), présentant une double affinité avec une partie hydrophobe et une partie hydrophile reliées entre elles par une liaison covalente.

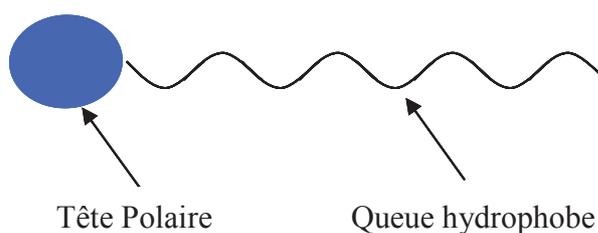


Figure 4 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

En solution aqueuse et au-dessus d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (cmc), ces molécules amphiphiles forment des agrégats micellaires qui s'organisent selon diverses formes (sphères, cylindres, lamelles...). Quelques structures micellaires sont présentées sur la Figure 5.

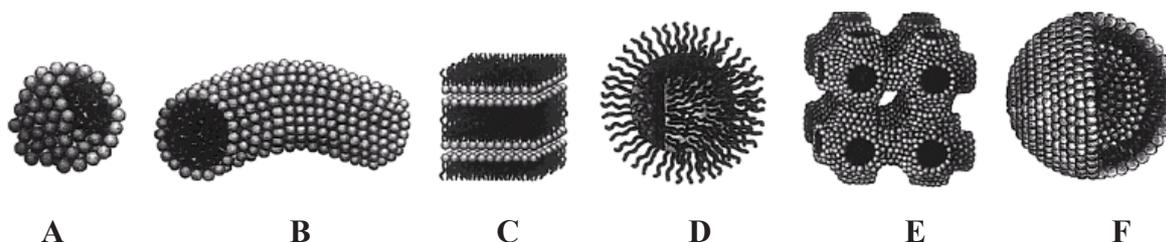


Figure 5 : Représentation schématique de quelques arrangements micellaires (A = sphère, B = cylindre, C = bicouche planes, D = micelles inverses, E = phase bicontinue, F = liposome)⁴².

Selon la nature de leur tête polaire, il est possible de classer les tensioactifs en quatre grandes "familles" :

- Les tensioactifs cationiques qui sont généralement des sels d'ammonium quaternaire de type $\text{RNR}'_3^+\text{X}^-$ [R = chaîne alkyle, $\text{R}' = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (n compris entre 0 et 2), X^- = contre ion].

- Les tensioactifs anioniques qui présentent des têtes polaires de type sulfonate ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$), sulfonate (RSO_3^-M^+), carboxylate (RCOO^-M^+) ou phosphate ($\text{ROPO}_3^{2-}\text{M}^{2+}$), [R = chaîne alkyle, M^+ = contre ion].

- Les tensioactifs non ioniques (ou neutres) comme les amines à longue chaîne (R-NH_2) ou les tensioactifs à base de chaînes de type polyoxyde d'éthylène [$\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$], [R = chaîne alkyle].

- Les amphotères (ou zwitterioniques) qui comportent à la fois un pôle anionique et un pôle cationique, tel que le sulfonate de 3-diméthyl-dodecylamine [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{Me}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-$].

Dans le cas des tensioactifs ioniques, les interactions entre le tensioactif (S) et la phase minérale (I) sont électrostatiques^{43,44,45} et liées aux charges des espèces. Les interactions de type S^+T^- et S^-T^+ sont dites directes. La formation de la mésophase hybride entre deux espèces portant la même charge peut avoir lieu en intercalant un contre ion. Les interactions sont alors électrostatiques indirectes de type $\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$ ou $\text{S}^-\text{M}^+\text{T}^-$ où X^- est généralement un halogénure (Cl^- , Br^-) ou un cation alcalin ($\text{M}^+=\text{Na}^+, \text{K}^+$).

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, la formation de la mésophase hybride est gouvernée par des interactions de type liaison hydrogène^{46,47} entre les têtes polaires et la source de silice à pH neutre (voie S^0T^0). Des synthèses en milieu très acide (HCl , $\text{pH}<2$) ont également été effectuées. Dans ce cas, la source de silice devient chargée positivement après son hydrolyse en présence d'ions H^+ et interagit avec la tête polaire associée au contre ion chlorure (voie (S^0H^+)(X^-T^+)) par une combinaison d'interactions électrostatiques et de liaisons hydrogène).

III.3. Matériaux organo-siliciques hybrides

Dans le but de modifier les propriétés de surface des matériaux mésoporeux, des études ont été réalisées pour modifier les parois des pores avec des groupes organiques fonctionnels. En général, cela peut être réalisé en utilisant deux stratégies. La première c'est le greffage post synthèse, ce processus implique la réaction de groupements organosilane de type $\text{SiR}(\text{OR}')_3$ avec les silanols de surface des murs, et la deuxième c'est la co-condensation (synthèse directe) des molécules de tétraalcoxysilane ($\text{Si}(\text{OR}')_4$) avec un organoalcoxysilane ($\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ en présence d'agent structurant. La Figure 4 et la Figure 5 illustrent schématiquement la méthodologie de synthèse⁴⁸.

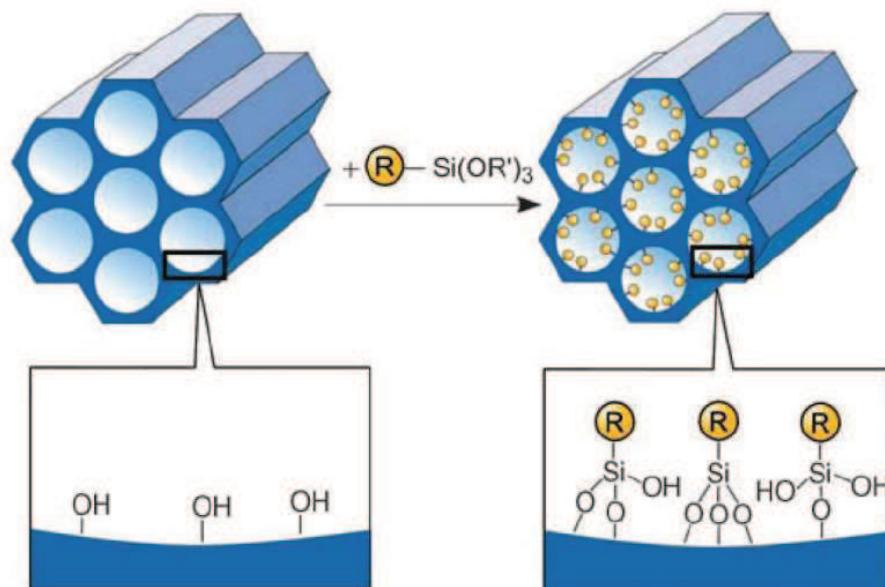


Figure 4 : Greffage post synthétique de fonctions organo-siliciques sur une phase mésoporeuse silicique à l'aide d'un groupement $(R'O)_3Si-R$ (R et R', fonctions organiques)⁴⁸.

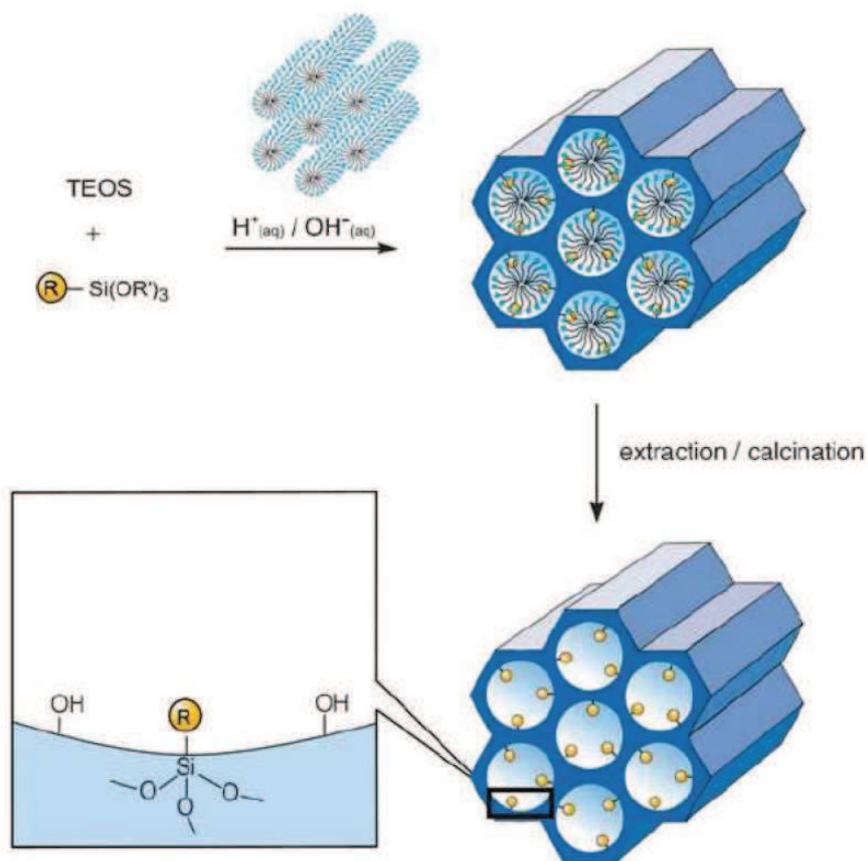


Figure 5 : Méthode par co-condensation (synthèse directe) de fonctionnalisation organique ou organométallique des silices mésoporeuses (R : groupe fonctionnel)⁴⁸.

En principe, ces types de fonctionnalisation peuvent se faire avec une grande variété de groupements organiques, mais il faut noter que les deux stratégies de fonctionnalisation ont des désavantages :

Le greffage post synthèse s'accompagne d'une diminution du volume poreux puisque les groupements organiques recouvrent la surface et occupent une partie de l'espace. De plus, il est possible que l'organosilane réagisse préférentiellement à l'entrée des pores, ralentissant la diffusion des autres molécules vers le centre. Ceci peut entraîner une distribution inhomogène des fonctions et dans les cas extrêmes où la fonction est très encombrante, un blocage des pores.

Le désavantage de la méthode de synthèse directe est la mésostructuration, plus particulièrement l'ordre à longue distance est plus difficile à obtenir lorsqu'on augmente la concentration en précurseurs organosiliques, ce qui peut conduire à des matériaux totalement désordonnés.

La synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques par hydrolyse et condensation de précurseurs de type $(R'O)_3Si-Z-Si(OR')_3$ (silsesquioxanes) est connue en chimie sol-gel. Les unités organiques sont incorporées dans le réseau tridimensionnel silicique au travers de deux liaisons covalentes et sont de ce fait distribuées de manière très homogène au sein des matériaux. Ceux-ci sont obtenus sous la forme d'aéro- ou de xérogels et peuvent avoir des surfaces spécifiques très élevées (jusqu'à 1800 m²/g) et une grande stabilité thermique, mais le système poreux est très désordonné et la distribution de taille est très large.

L'extension du concept d'agent structurant à la synthèse de matériaux à partir de précurseurs silsesquioxanes donne lieu à la création d'une nouvelle classe de matériaux hybrides mésostructurés où les fonctions organiques font partie intégrante de la paroi des pores. Ils sont dénommés organosilicates mésoporeux périodiques (**PMOs** pour **Periodic Mesoporous Organosilicas**).

III.4. Organosilicates mésoporeux périodiques (PMOs)

Les premiers travaux sur ce type de solides ont été rapportés en 1999 par trois groupes travaillant indépendamment les uns des autres^{49,50,51}. Depuis, les PMOs sont considérés comme des matériaux très prometteurs de par leurs nombreuses applications potentielles dans des domaines comme l'adsorption, la chromatographie ou encore la catalyse⁵². La représentation schématique de la voie de synthèse des PMOs est présentée dans la Figure 6.

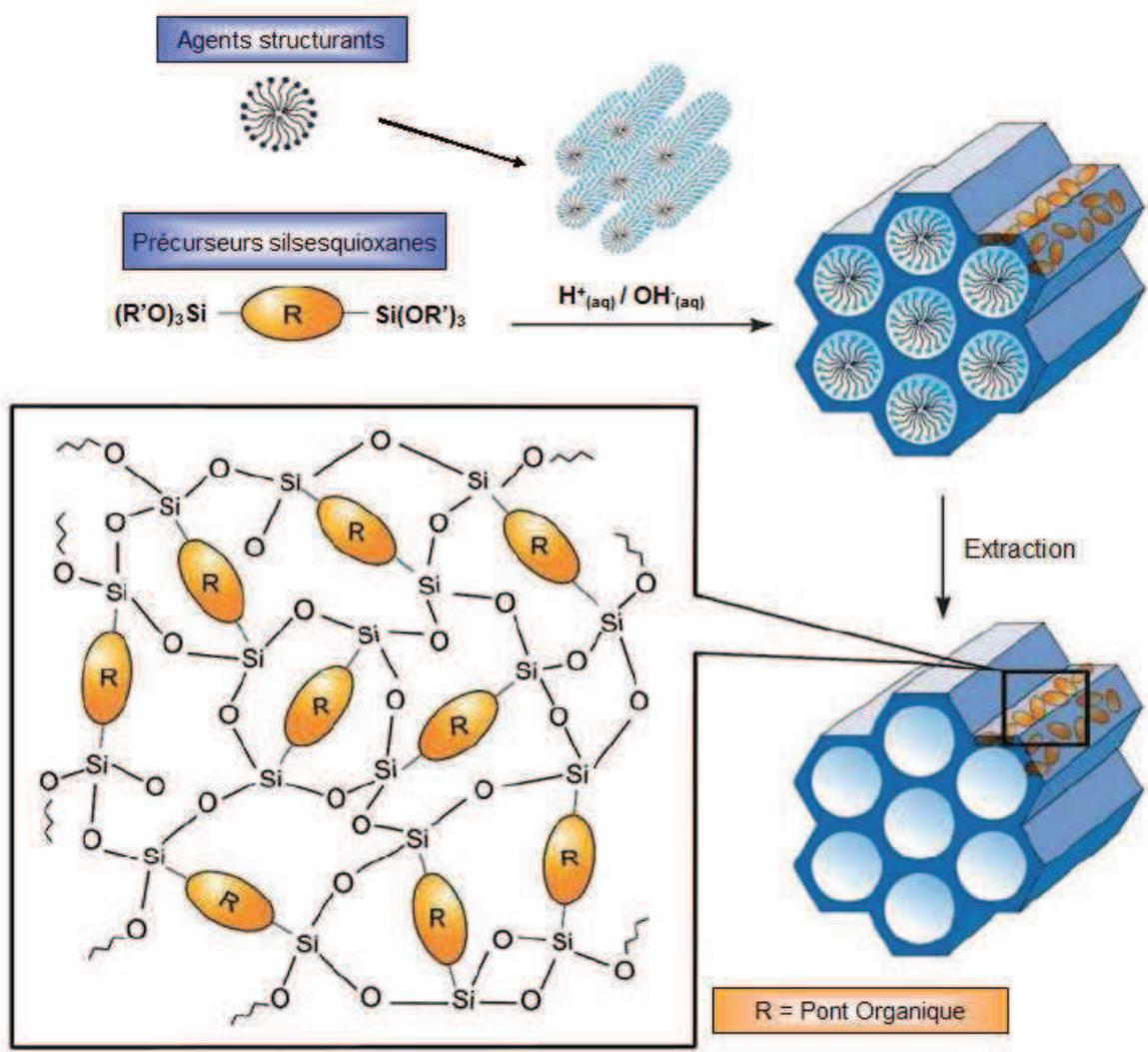


Figure 6 : Représentation schématique de la voie de synthèse pour l'obtention d'organosilicates mésoporeux périodiques (R : pont organique)⁴⁸.

Les PMOs sont caractérisés par la présence de groupes organiques localisés à l'intérieur même des parois de la structure mésoporeuse. La synthèse des PMOs est inspirée de la synthèse des matériaux mésoporeux organisés siliciques classiques. La différence réside principalement dans l'utilisation d'un précurseur bi-silylé du type $(R'O)_3Si-R-Si(OR')$. La synthèse peut également être réalisée en présence d'un tensioactif de manière à générer une porosité. La présence de tensioactif en tant qu'agent structurant nécessite toutefois que le groupement organique à incorporer ne soit pas trop encombrant et suffisamment rigide pour permettre la condensation du matériau⁵³. A l'image des matériaux siliciques de type MCM-41 ou SBA-15, les PMOs possèdent une texture poreuse hexagonale avec un diamètre de pores pouvant être compris entre 2,5 nm et 6 nm. Initialement, des chaînes aliphatiques et/ou insaturées et/ou aromatiques ont été incorporées dans les parois des PMOs. Des complexes

organométalliques ont également été insérés avec succès. La synthèse des PMOs a ensuite été élargie à d'autres groupements organiques tels que le méthylène, le phénylène, le biphenylène et le thiophène.

Il est également possible de synthétiser des PMOs à partir de deux précurseurs siliciques différents ce qui conduit à la formation d'un matériau bi-fonctionnel. La possibilité de préparer des surfaces multifonctionnelles est un chemin très intéressant, notamment pour la catalyse.

III.4.1. Synthèse des PMOs avec des agents ioniques

Les agents structurants les plus utilisés sont des tensioactifs présentant une longue chaîne alkyle et une tête quaternaire ou pyridinium. Inagaki et al⁴⁹ ont préparé leurs gels de synthèse en utilisant un précurseur à pont éthane (R : -CH₂-CH₂-) en conditions basiques et en présence d'un tensioactif en C₁₈ (PMOs à pont éthane). Ils ont pu obtenir des périodicités 2D et 3D hexagonales, des surfaces spécifiques allant de 750 à 1150 m²/g et des tailles de pores entre 2,7 et 3,1 nm. Asefa et al⁵⁰ ont, quant à eux, utilisé un précurseur à pont éthylène (R : -CH=CH-) en milieu basique et en présence d'un tensioactif en C₁₆ (PMOs à pont éthylène). Le matériau obtenu possède une symétrie 2D hexagonale, une surface spécifique de 650 m²/g et une taille de pore de 3,9 nm. En utilisant des conditions identiques, Melde et al⁵¹ ont produit un matériau à très haute surface spécifique, mais dont l'ordre à longue distance est sensiblement plus faible. Des images de microscopie électronique en transmission suggèrent plutôt la formation de pores en forme de trous de vers avec des diamètres de 2,2 à 2,4 nm.

En 2000, Guan et al⁵⁴ et Sayari et al⁵⁵ ont été les premiers à publier la synthèse de PMOs à pont éthane avec une symétrie cubique *Pm3n* (SBA-1). Le passage d'une structure hexagonal à une structure cubique a été assuré en utilisant un tensioactif C₁₆. Cependant, il a été constaté qu'il n'était pas possible de produire des matériaux ordonnés en utilisant des chaînes alkyles plus longue que 2 carbones comme précurseur bi-silylé. Ceci est attribué au fait que le pont organique doit garder une certaine rigidité. Cet inconvénient apparent a été levé par la mise au point de matériaux PMOs à pont aromatique.

La première synthèse de PMOs à pont aromatiques a été rapportée par Yoshima et al⁵⁶ en 1999. Le 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène (BTEB, R : -C₆H₄-) et le 2,5-bis(triéthoxysilyl)thiophène (BTET, R : -C₂H₄S-) comme précurseur organosilicique et le chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAC) comme tensioactif dans un milieu basique (ammoniaque). La présence d'ammoniaque conduit à une coupure des liaisons C-Si. Seule la synthèse dans un milieu acide en utilisant le bromure de cétylpyridium comme tensioactif a

contribué à des solides bien ordonnés avec un haut degré d'intégrité des fonctions organiques dans les murs poreux. Mais, même dans ces conditions la coupure des liaisons C-Si ne peut pas être évitée complètement.

III.4.2. Synthèse des PMOs avec des agents non-ioniques

Après la réussite de synthèse des PMOs avec des pores de diamètre limités, en utilisant des tensioactifs ioniques de type alkylammonium (avec C : 8 – 22), plusieurs études ont été consacrées sur la synthèse des PMOs avec de pores plus larges, caractéristique importante dans les applications catalytiques. Les pores larges peuvent être obtenues en utilisant des tensioactifs type copolymères à blocs amphiphiles comme le Pluronic P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) ou F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆).

La première synthèse de PMOs à pores larges a été publiée par Muth et al en 2001⁵⁷. En utilisant le BTME (1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane) comme précurseur organosilicique et le P123 comme agent structurant dans un milieu acide, des PMOs avec pont éthane de diamètre de pore de 6,5 nm et une surface spécifique de 913 m²/g ont été synthétisés. Dans les mêmes conditions de synthèse Burleigh et al⁵⁸ ont synthétisé des PMOs avec des pores de 6 à 20 nm de diamètre. En 2002, Inagaki et al⁵⁹ ont synthétisé un PMOs avec un pont phénylène, avec un diamètre de pore de 7,4 nm et une surface spécifique de 1029 m²/g, en utilisant le P123 comme agent structurant. Ces matériaux synthétisés ont montré une stabilité thermique jusqu'à 550°C.

III.4.3. Fonctionnalisation des PMOs

Pour élargir l'utilisation de PMOs dans la catalyse, l'adsorption et la séparation, plusieurs groupes de recherche ont essayé d'ajouter des sites actifs supplémentaires aux matériaux. Les PMOs peuvent être fonctionnalisés par l'incorporation d'hétéroatomes⁶⁰ ou de groupements organiques supplémentaires. La diversité des groupes organiques qui peuvent être insérés dans les PMOs et le potentiel d'applications des matériaux fonctionnalisés obtenus, ont stimulé le développement de la synthèse des matériaux hybrides fonctionnalisés. Deux stratégies principales ont été généralement utilisées pour l'insertion de groupements organiques : le procédé de greffage (post synthèse) et la co-condensation (synthèse directe).

Dans notre étude, on s'intéresse principalement aux PMOs fonctionnalisés par des groupements sulfoniques afin de les utiliser comme catalyseurs solides acides. Des groupements sulfoniques SO₃H ont été introduits dans les PMOs par sulfonation directe, et des groupements SO₃H reliés à un groupement propyle (mercaptopropyle oxydé dans l'eau

oxygéné) ont été insérés par greffage post synthèse ou par co-condensation, dans ce cas la fonctionnalisation se fait en deux étapes, l'insertion du groupement mercaptopropyle $-(CH_2)_3-SH$, puis leur oxydation par l'eau oxygénée pour obtenir le groupement propyl-sulfonate $-(CH_2)_3-SO_3H$.

a. Sulfonation directe

Cette méthode consiste à sulfoner les groupements aromatiques existant dans les murs poreux du PMOs.

En 2002, Inagaki et al¹⁷ ont décrit pour la première fois la synthèse de PMOs possédant des parois cristallines. Ces PMOs ont été obtenus en utilisant le 1,2-bis(triéthoxysilyl)benzène comme précurseur silylé. La structure de ces Ph-PMOs consiste en une alternance de groupements benzène et d'atomes silicium avec une périodicité de 7,6 Å. Le groupe d'Inagaki a ensuite montré que ces Ph-PMOs pouvaient être fonctionnalisés avec des groupements sulfoniques par sulfonation directe des groupes phényles avec une solution de 25% SO_3/H_2SO_4 à 110°C. Malgré les conditions sévères adoptées pour le processus de sulfonation, l'ordre de la structure a été retenu. La concentration en acide déterminée par titration acido-basique avec une solution d'hydroxyde de sodium est d'environ 0,4 mmol/g. La formation de la liaison C- SO_3H n'a pas été prouvée dans cette publication, ils ont juste dosé la présence des sites acides, en notant que les conditions de sulfonation appliqués peuvent sulfoner les cycles benzène et les sites silicium des matériaux.

Nakajima et al^{61, 62} ont montré le premier exemple d'un PMOs- SO_3H stable avec une activité catalytique plus importante que les catalyseurs homogènes dans la réaction de réarrangement de pinacol. Un PMOs avec des groupements éthylène a été synthétisé, puis ces groupements ont été convertis en groupements phényles sulfonés par une réaction chimique de deux étapes. Premièrement une réaction Diels-Alder avec le benzocyclobutène puis une sulfonation dans l'acide sulfurique concentré à 80°C, puis lavé dans l'eau à 80°C durant 6 heures. La représentation schématique de la voie de synthèse de ce catalyseur (Ph- SO_3H HME) est présentée dans la Figure 7.

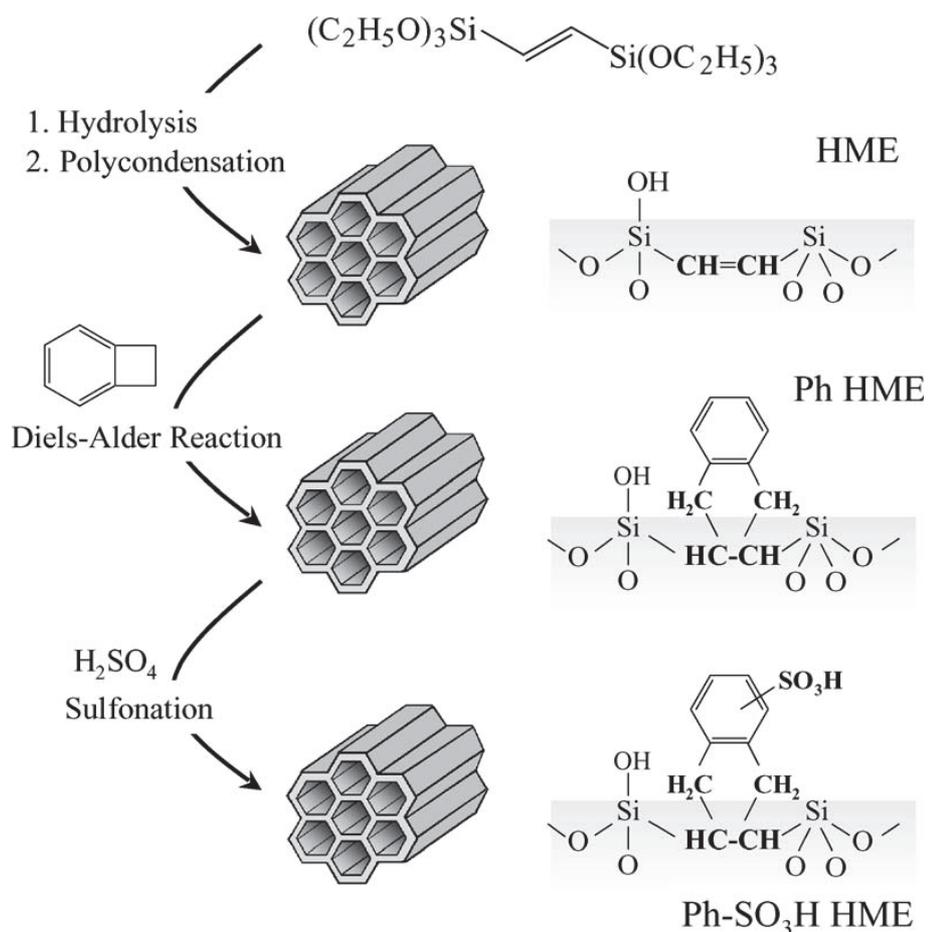


Figure 7 : Représentation schématique de la voie de synthèse de Ph-SO₃H HME⁶².

Le matériau synthétisé a une structure *p6mm* avec 1,44 mmol/g d'acide. La présence de la liaison C-SO₃H a été prouvée par RMN du ¹³C. Les spectres RMN ¹³C des HME, Ph-HME et Ph-SO₃H HME sont représentés sur la Figure 8.

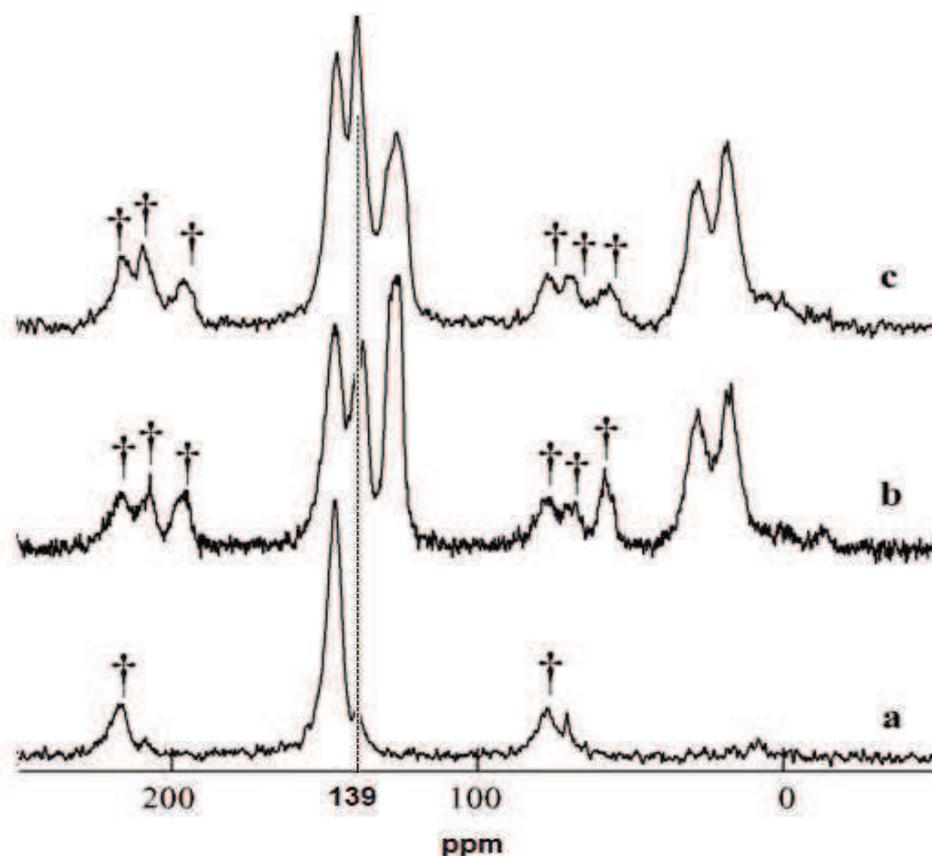


Figure 8 : Spectres RMN ^{13}C CPMAS des HME (a), Ph-HME (b) et Ph-SO₃H HME (c)⁶².

Selon les auteurs, la présence de la liaison Ph-SO₃H est confirmée par l'apparition d'une résonance à 139 ppm attribuée à l'espèce C-SO₃H de phényle (Figure 8 (c)). L'activité catalytique de ce catalyseur a été testée dans la réaction d'estérification de l'acide acétique à 70°C, l'activité catalytique de Ph-SO₃H HME est plus élevée que plusieurs catalyseurs utilisés (nafion, Amberlyst-15) et comparable à celle de l'acide sulfurique. Les auteurs ont annoncé que le Ph-SO₃H HME est réutilisable sans aucune perte d'activité catalytique, mais ils n'ont pas noté la façon de recyclage, ni le taux de lixiviation de soufre dans le milieu réactionnel.

En 2006, Rac et al⁶³ ont synthétisé un Ph-PMOs-SO₃H en utilisant le 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène (BTEB) comme précurseur organosilicique suivi par une sulfonation directe avec l'acide chlorosulfonique, le matériau obtenu possède une structure hexagonale avec une périodicité de 7,6 Å et 1,03 mmol/g d'acide. La présence de la liaison C-SO₃H n'a été pas étudiée. L'activité catalytique du catalyseur a été testée dans la réaction d'alkylation de phénol par l'isopropanol. Les auteurs ont mentionné la stabilité structurale de catalyseur après réaction sans des essais de recyclage.

En 2008, Dubé et al⁶⁴ ont synthétisé un PMOs avec un pont éthylène puis ils ont arylé ce groupement avec du benzène en présence d'AlCl₃, et finalement ils ont sulfonés le groupement benzène en utilisant l'acide sulfurique concentré. La représentation schématique de la voie de synthèse de ce catalyseur est présentée dans la Figure 9.

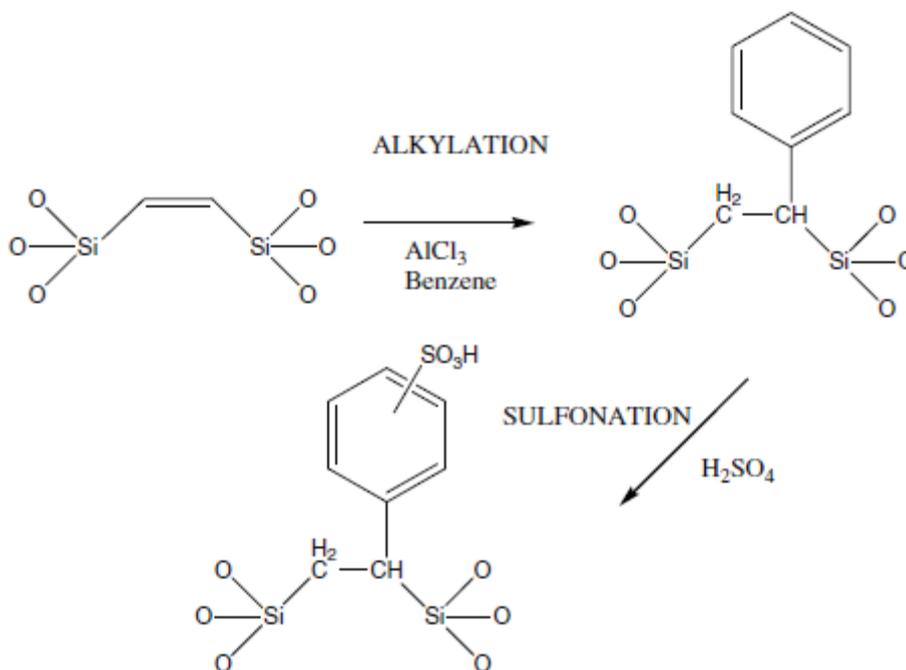


Figure 9 : Représentation schématique de la voie de synthèse de PMO-Ph-SO₃H⁶⁴.

Le matériau obtenu possède une structure hexagonale avec une concentration en sites acides de 0,96 mmol/g. L'existence de la liaison C-SO₃H a été prouvée par RMN de ¹³C. Les spectres RMN ¹³C des PMO, PMO-Ph et PMO-Ph-SO₃H sont représentés sur la Figure 10.

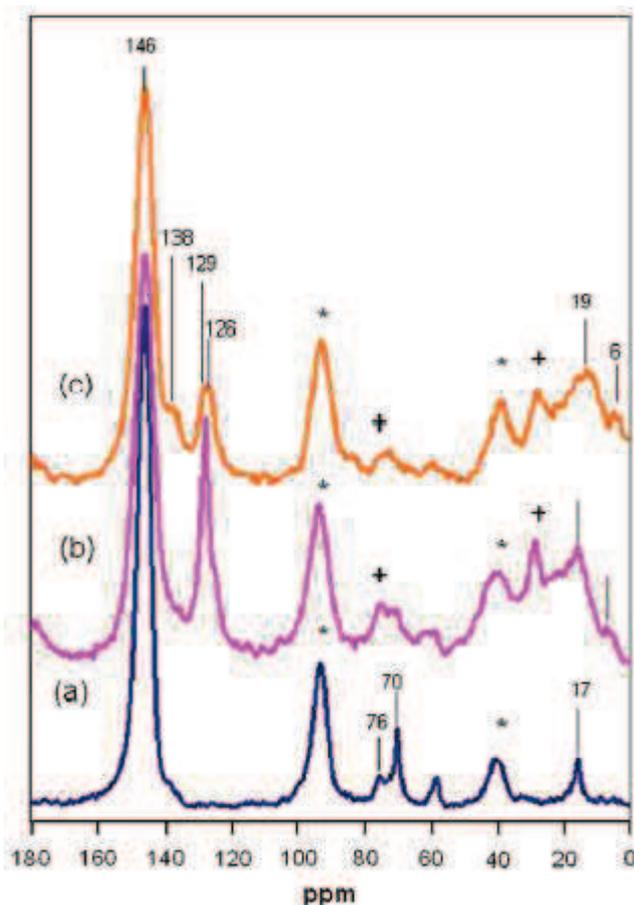


Figure 10 : Spectres RMN ^{13}C MAS des PMO (a), PMO-Ph (b) et PMO-Ph-SO₃H (c)⁶⁴.

Selon les auteurs, la présence de la liaison Ph-SO₃H est confirmée par l'apparition d'une résonance à 138 ppm attribuée à l'espèce C-SO₃H de phényle (Figure 10(c)). L'activité catalytique de ce catalyseur a été évaluée dans la réaction d'auto-condensation de l'heptanal à 75°C. Le PMO-Ph-SO₃H présente la conversion la plus élevée (40%) permis plusieurs catalyseurs testés (Amberlyst-15). Aucun test de stabilité n'a été mentionné.

En 2010, Shylesh et al⁶⁵ ont synthétisé un catalyseur bi fonctionnel le PMOs-SO₃H-NH₂ en utilisant le BTEB et le 3-aminopropyltriméthoxysilane comme précurseur et le matériau est sulfoné avec l'acide chlorosulfonique. La représentation schématique de la voie de synthèse de ce catalyseur est présentée dans la Figure 11.

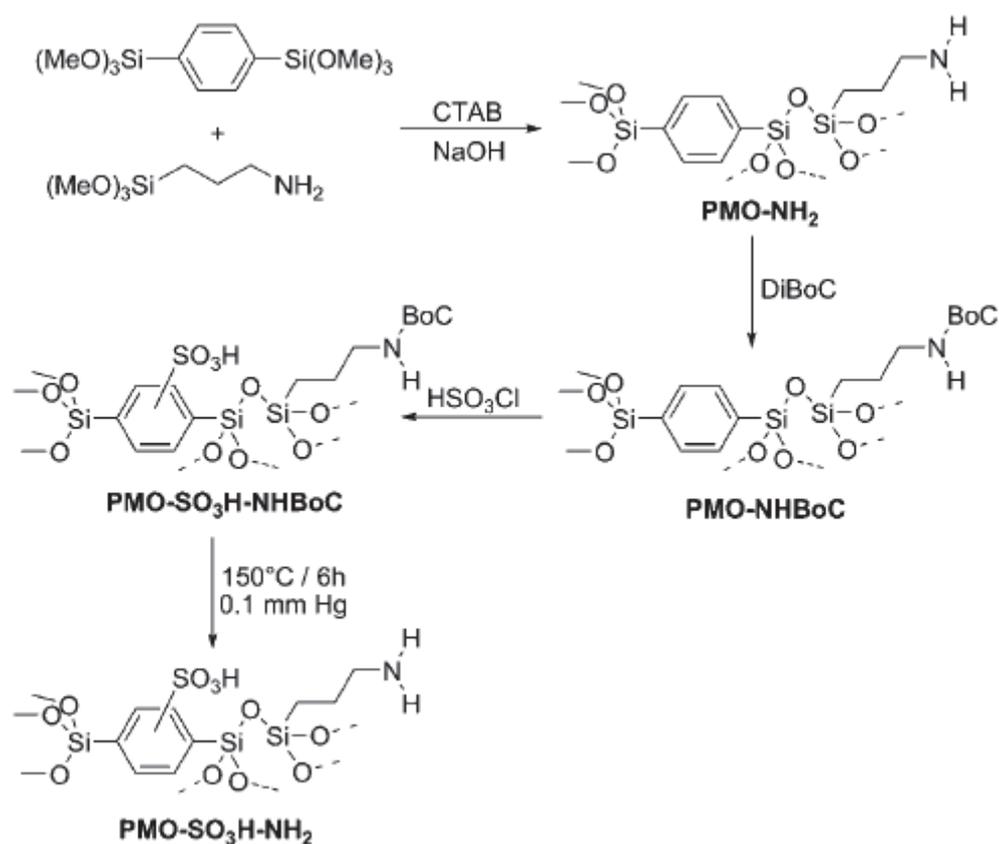


Figure 11 : Représentation schématique de la voie de synthèse de PMO-SO₃H-NH₂⁶⁵.

La concentration de sites acides titrée dans le matériau est de 1,1 mmol/g. L'existence de la liaison C-SO₃H a été prouvée par RMN de ¹³C. Les spectres RMN ¹³C des PMO, PMO-Ph et PMO-Ph-SO₃H sont représentés sur la Figure 12.

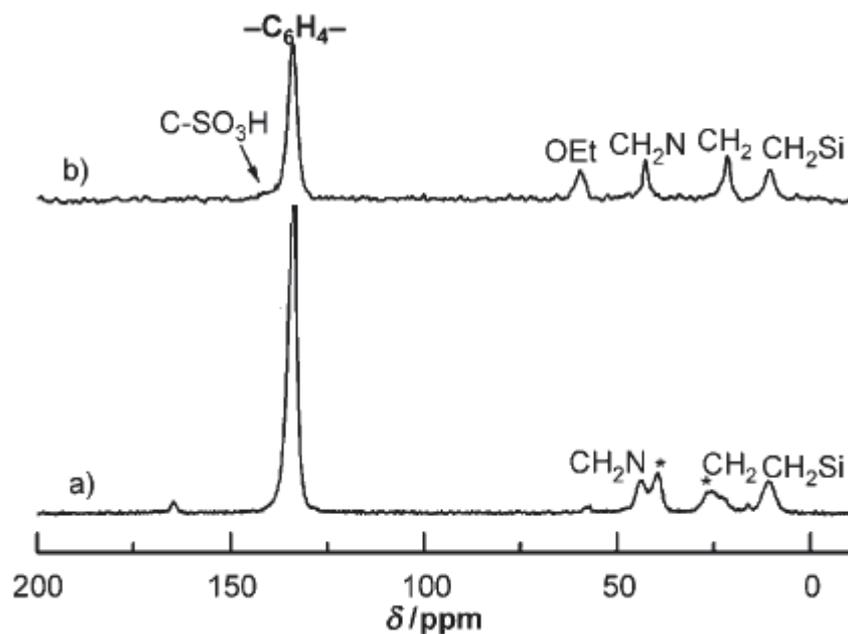


Figure 12 : Spectres RMN ¹³C CP MAS des PMO-NH₂ (a) et PMO-NH₂-SO₃H (b)⁶⁵.

Selon les auteurs, la présence de la liaison Ph-SO₃H est confirmée par l'apparition d'une résonance à 141,3 ppm attribuée à l'espèce C-SO₃H de phényle (Figure 12 (b)). L'efficacité de ce catalyseur bi fonctionnel a été évaluée dans la conversion de diméthyle benzaldéhyde acétal en 2-nitrovinyl benzène, une conversion de 100% a été obtenue. Le recyclage de catalyseur a été examiné, il a été isolé du mélange réactionnel par centrifugation puis lavé par l'éthanol et le dichlorométhane puis séché. Selon les auteurs, le catalyseur n'a pratiquement pas de perte d'activité même dans le troisième essai.

En 2011, Esquivel et al⁶⁶ ont synthétisé un Ph-PMOs en utilisant le BTEB comme précurseur. Ces Ph-PMOs ont été sulfonés par l'acide chlorosulfonique à 0°C. Les matériaux obtenus ont une structure hexagonale *p6mm* et ils présentent 0,4mmol/g d'acide. Ces catalyseurs montrent une bonne activité catalytique dans la réaction d'estérification d'éthanol par l'acide acétique, ces catalyseurs ont donnés des activités comparables après leur recyclage.

De ce que l'on a vu, des PMO-Ph sont sulfonés par l'acide chlorosulfonique à 0°C. Dans les plupart des publications, la présence de la liaison C-SO₃H n'a été pas prouvée. Lorsque l'existence de cette liaison a été prouvée par RMN ¹³C, l'apparition d'une très fine résonance proche de celle du groupement phényle est observée. Ces catalyseurs ne sont pas appliqués pour l'hydrolyse en phase aqueuse, et leur stabilité hydrothermale n'a pas été étudiée.

b. Greffage post-synthèse d'un PMOs préexistant

Le principe du greffage post-synthèse est de fixer des fonctionnalités organiques à la surface des pores d'un PMO préalablement synthétisé puis calciné ou extrait afin d'éliminer l'agent structurant. Cette méthodologie est basée sur des réactions de condensation entre les silanols de surface -SiOH et des organoalcoxysilanes Z_nSi(OZ')_{3-n} ou un organochlorosilane Z_nSiCl_{3-n} avec le PMOs dans un solvant approprié sous reflux. Ce type de greffage tolère une grande variété de groupement Z. Dans notre travail on s'intéresse particulièrement au groupement thiol, pour ensuite l'oxyder et obtenir des groupements sulfonés sur les murs poreux des PMOs.

c. Co-condensation de deux précurseurs siliciques

Le principe de la fonctionnalisation par co-condensation est de faire réagir un précurseur bi-silylé du type (R'O)₃Si-R-Si(OR')₃ et un organoalcoxysilanes Z_nSi(OZ')_{3-n} en présence d'un agent structurant dans le même milieu réactionnel en une seule étape. La

fonction de précurseur bi-sylilé est la construction de la charpente du PMO, alors que les organoalcoxysilanes jouent un double rôle. Ils contribuent d'une part, à la formation de la charpente et, d'autre part, comme groupes organiques modificateur des propriétés de surface.

Le Tableau 2 résume des études faites sur la fonctionnalisation des PMOs par des groupements mercatopropyle (3-mercaptopropyltriméthoxysilane, MPTMS) par la méthode de co-condensation (*In situ*) et greffage post-synthèse.

Tableau 2: Fonctionnalisation des PMOs par des groupements mercatropyle (3-mercaptopropyltriméthoxysilane, MPTMS) par la méthode de co-condensation (*In situ*) et greffage post-synthèse.

Réf	PS*	Méthode de Fonctionnalisation	Structure	Sites acides titrés (mmol/g H ⁺)	Applications	Réactivité - Stabilité
67	BTEB	IS	P6mm	0,14 - 0,70	---	Stabilité structurale après oxydation de groupement SH
68	BTSE	IS, G	P6mm	0,57 - 0,93	Alkylation de phénol par l'isopropanol à 150°C	-Cas de l'IS : Propriétés structurale et catalytique conservées après 10 h de réaction -Cas de G : Perte de l'organisation à longue distance et perte de l'activité catalytique après 10 h de réaction
69	BTEB	IS, G	P6mm	0,30 - 0,90	Estérification de l'éthanol par l'acide acétique	-Diminution de 25% d'activité après la réutilisation de G (perte due à la lixiviation des espèces SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H faiblement lié) -Aucune perte d'activité pour l'IS
70, 71	BTME	IS	Pm3n	0,18 - 0,71	---	Stabilité structurale après oxydation de groupement SH
72	BTEB	IS, G	P6mm	0,8 - 1,72	Condensation de phénol et acétone à 85°C	---
73	BTME	IS	P6mm	0,73 - 1,38	Estérification d'acide acétique par l'éthanol à 70°C	-Aucune perte d'activité catalytique après le premier cycle de recyclage -50% de perte d'activité catalytique dans le

							deuxième cycle de recyclage
74	BTEE	<i>IS, G</i>	<i>P6mm</i>	---		Condensation benzaldéhyde et acétophénone à 150°C	Même activité catalytique après 3 cycles de recyclage
75	BTSE	<i>IS</i>	<i>P6mm</i>	1,45		---	---
76	BTME	<i>IS</i>	<i>P6mm</i>	0,9		Acétylisation de heptanal par butanol à 75°C	---
77	BTEB	<i>IS</i>	<i>Pm3n</i>	0,68 – 1,33		---	---
63	BTEB	<i>IS</i>	<i>P6mm</i>	0,68 – 1,29		Alkylation de benzène par benzyle alcool	---
78	BTEB BTEE	<i>IS, G</i>	<i>P6mm</i>	0,31 – 0,9		Hydrolyse sucrose à 80°C	Propriétés structurale et catalytique conservées après réaction, aucune perte d'activité après 4 cycles de recyclage

*Précurseurs bi-silylé

- BTEB : 1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène
- BTSE : bis(triéthoxysilyl)éthane
- BTME : 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane
- BTEE : 1, 2-bis(triéthoxysilyl)éthane

IS : Matériau obtenu par la méthode in situ (co-condensation)

G : Matériau obtenu par greffage post synthèse

De ce que l'on a vu dans la littérature, peu des PMOs-propyl-SO₃H ont été appliqués en hydrolyse, et la stabilité n'a jamais été étudiée en détails. Dans notre travail de thèse, nous avons choisi de synthétiser des Ph-PMOs sulfonés, en souhaitant que les groupements phényles augmentent la stabilité des matériaux en milieu aqueux. L'activité catalytique de ces matériaux a été évaluée dans la réaction d'hydrolyse de la cellobiose en phase aqueuse.

IV. Hydrolyse de la cellobiose

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'étudier les performances catalytiques des solides sulfonés préparés dans des réactions de conversions de saccharides en conditions hydrothermales. Pour cela, nous avons étudié la réaction d'hydrolyse de la cellobiose, un dimère du glucose, qui sert généralement de modèle de cellulose pour l'étude de la coupure de la liaison glycosidique. Ceci permettra d'une part d'évaluer le potentiel acide des catalyseurs et d'autre part d'évaluer leur stabilité en conditions hydrothermales.

L'hydrolyse consiste en une rupture des ponts glycosidiques entre les deux monomères de glucose. La scission des ponts glycosidiques est effectuée par protonation (H⁺ issu du catalyseur acide) de l'oxygène formant la liaison β-1,4-glycosidique (Figure 13, voie 1). Le proton peut aussi attaquer l'oxygène cyclique présent sur les différents monomères de glucose (Figure 13, voie 2). Les complexes intermédiaires obtenus vont ensuite subir une hydratation par des molécules d'eau, conduisant à la coupure totale des ponts glycosidiques et à l'ouverture des cycles.

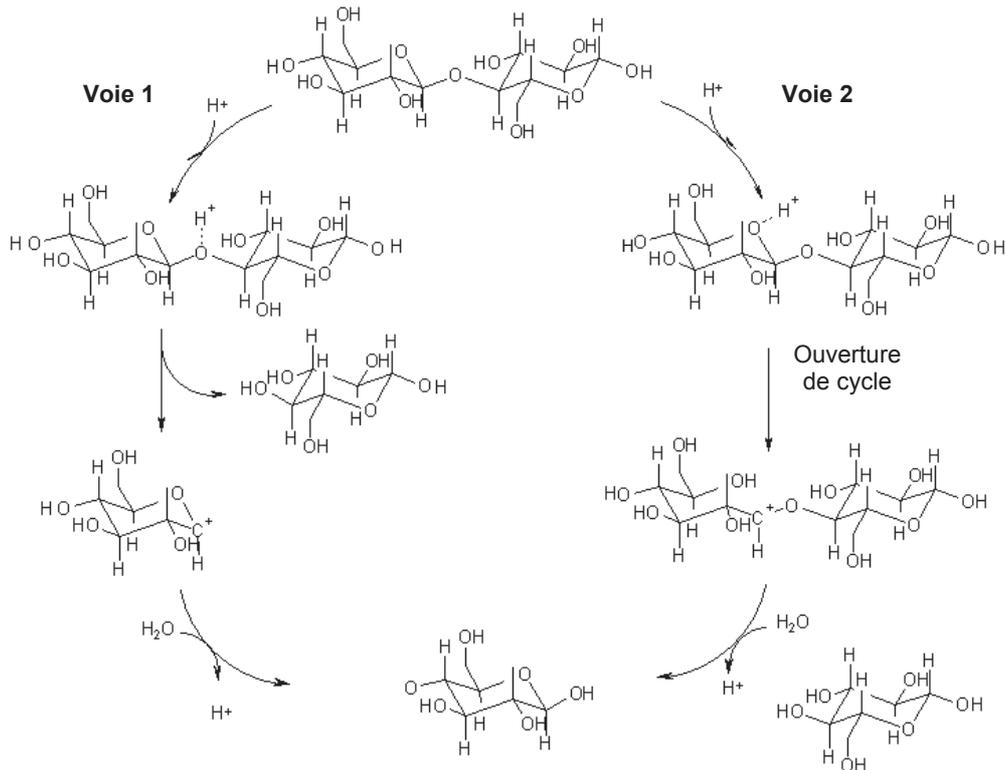


Figure 13 : Mécanisme d'hydrolyse acide de la cellobiose, issu de Fan et al⁷⁹.

Dans ce qui suit, nous présentons les exemples majeurs de la réaction d'hydrolyse de cellobiose rapportés dans la littérature.

IV.1. Hydrolyse de la cellobiose par catalyse acide en phase homogène

Tous les procédés d'hydrolyse appliqués à la cellulose peuvent être appliqués à la cellobiose, comme le procédé Scholler⁸⁰, NYU⁸¹ et Madison⁸², les procédés à base de solutions d'acide sulfurique dilué. Toutefois, dans la littérature, peu de publications rapportent l'hydrolyse de la cellobiose par des acides liquides en phase homogène.

Parmi elles, nous pouvons citer Mosier et al^{83,84} qui ont réalisé une étude cinétique de l'hydrolyse de cellobiose en utilisant différents acides liquides. L'hydrolyse se fait à 160°C durant 30 minutes. Les résultats montrent que l'acide maléique hydrolyse 95-99 % de la cellobiose, avec un rendement maximal de glucose de 90% à une concentration de 50 mM d'acide. L'acide sulfurique conduit à une hydrolyse totale de la cellobiose, mais avec un rendement maximal de 80% de glucose. L'acide succinique convertit 60-80 % de la cellobiose, avec un rendement en glucose de 80-95%.

IV.2. Hydrolyse de la cellobiose par catalyse acide en phase hétérogène

Comme présenté précédemment, les catalyseurs solides hétérogènes ont été récemment introduits pour la conversion de carbohydrates, et particulièrement pour des réactions d'hydrolyse telles que celles impliquant la cellulose et le cellobiose.

La séparation des carbohydrates en utilisant des zéolithes a été développé par Wortel et van Bekkum⁸⁵ et Buttersack⁸⁶. En 1994, Moreau et al⁸⁷ ont utilisé les zéolithes pour la première fois dans la production de produits de chimie fine à partir des carbohydrates.

Dans la même année, Kaliaguine et al⁸⁸ ont utilisé différents types de zéolithes ($M_v(AlO_2)_x(SiO_2)_{y-z}H_2O$) dans la réaction d'hydrolyse de cellobiose à 90 - 100°C, la dégradation de la cellobiose a atteint des valeurs importantes durant les 2 premiers heures de la réaction (58% conversion) mais après une faible augmentation de conversion a été signalé. Selon les auteurs, cela est due à la désactivation du catalyseur, cette désactivation est due à l'encombrement stérique résultant de l'adsorption des produits organiques dans les pores des catalyseurs. Pour éviter ce problème, les groupes de recherche ont essayé d'utiliser des matériaux avec des pores plus larges, les matériaux mésoporeux.

Deng et al⁸⁹ ont comparé l'hydrolyse de cellobiose sous air (hydrolyse oxydative) ou sous argon en utilisant des catalyseurs métalliques supportés sur $\gamma-Al_2O_3$. Une comparaison de l'activité des différents catalyseurs utilisés est présentée sur la Figure 14.

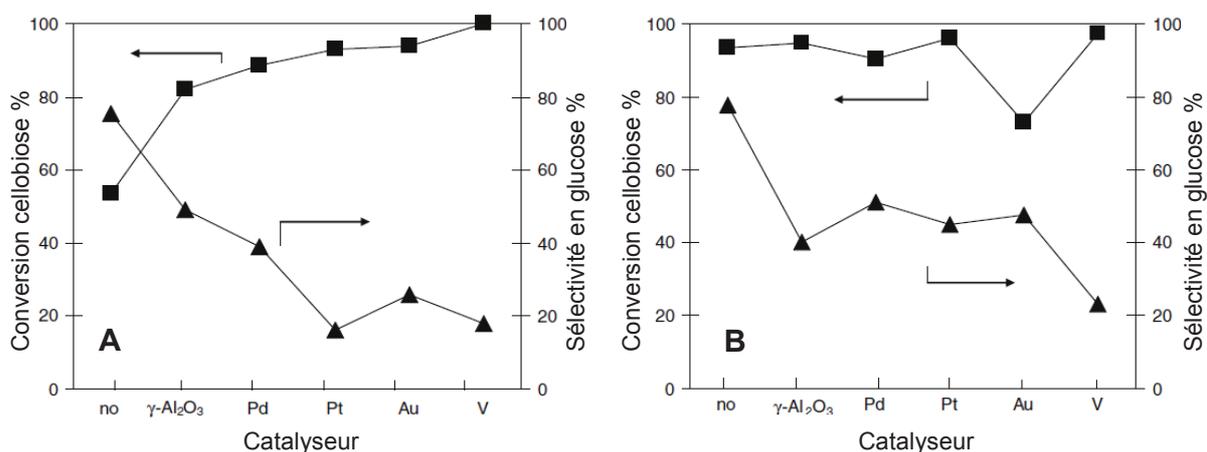


Figure 14 : Comparaison des catalyseurs métalliques supportés sur $\gamma-Al_2O_3$ pour l'hydrolyse de cellobiose sous gaz inerte (A), sous l'air (B) [(■) Conversion cellobiose, (▲) Sélectivité en glucose]⁸⁹.

Les réactions sont réalisées à 150°C durant 8 heures. Pour l'hydrolyse de cellobiose sous un gaz inerte (Argon), le $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est le catalyseur le plus actif avec une conversion de 100% de la cellobiose, mais avec une très faible sélectivité en glucose, par rapport à la réaction conduite en absence de catalyseur. Sous air, les différents catalyseurs ont montré des activités plus élevées que dans le cas d'argon, le taux de conversion est supérieur à 90% pour tous les catalyseurs (sauf dans le cas de l'or). De même que dans le cas d'argon, la sélectivité en glucose est plus élevée sans catalyseur. Aucun test de recyclage n'a été appliqué sur les matériaux.

Lima et al⁹⁰ ont étudié le matériau mésoporeux Al-TUD-1 (avec un rapport Si/Al = 21) à 170°C pour l'hydrolyse de cellobiose. Après 6 heures de réaction, le glucose est le produit majeur de la réaction (50%) (Figure 15).

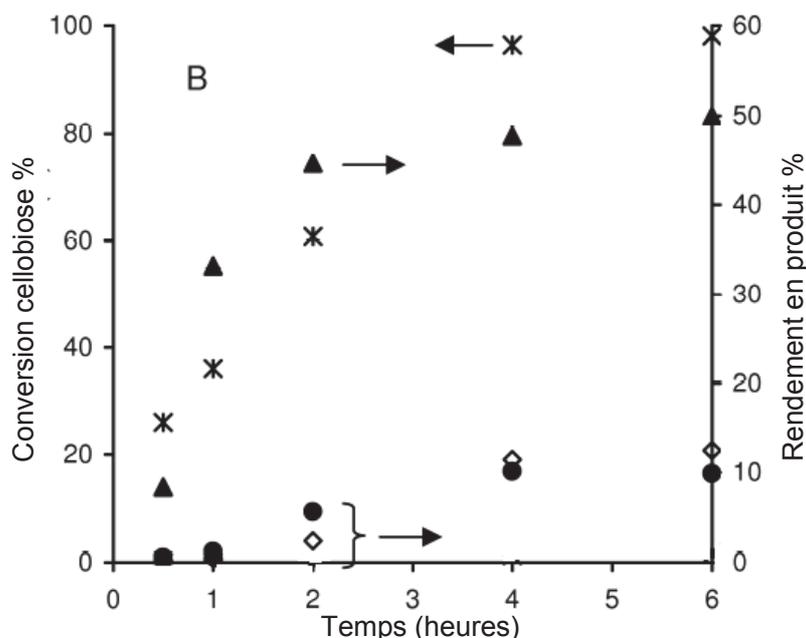


Figure 15 : hydrolyse de la cellobiose en présence de Al-TUD-1 à 170°C : (*) conversion cellobiose ; (●) rendement en fructose ; (▲) rendement en glucose ; (◇) rendement en 5-HMF⁹⁰.

Les auteurs ont mentionnés une très bonne stabilité catalytique des catalyseurs, même après 4 cycles de recyclage.

Shanks et al^{91,92} ont rapporté l'utilisation des silices mésoporeuses hybrides organiques-inorganiques pour l'hydrolyse de la cellobiose. Ils ont testé trois types différents de groupement acide, présentés sur la Figure 16.

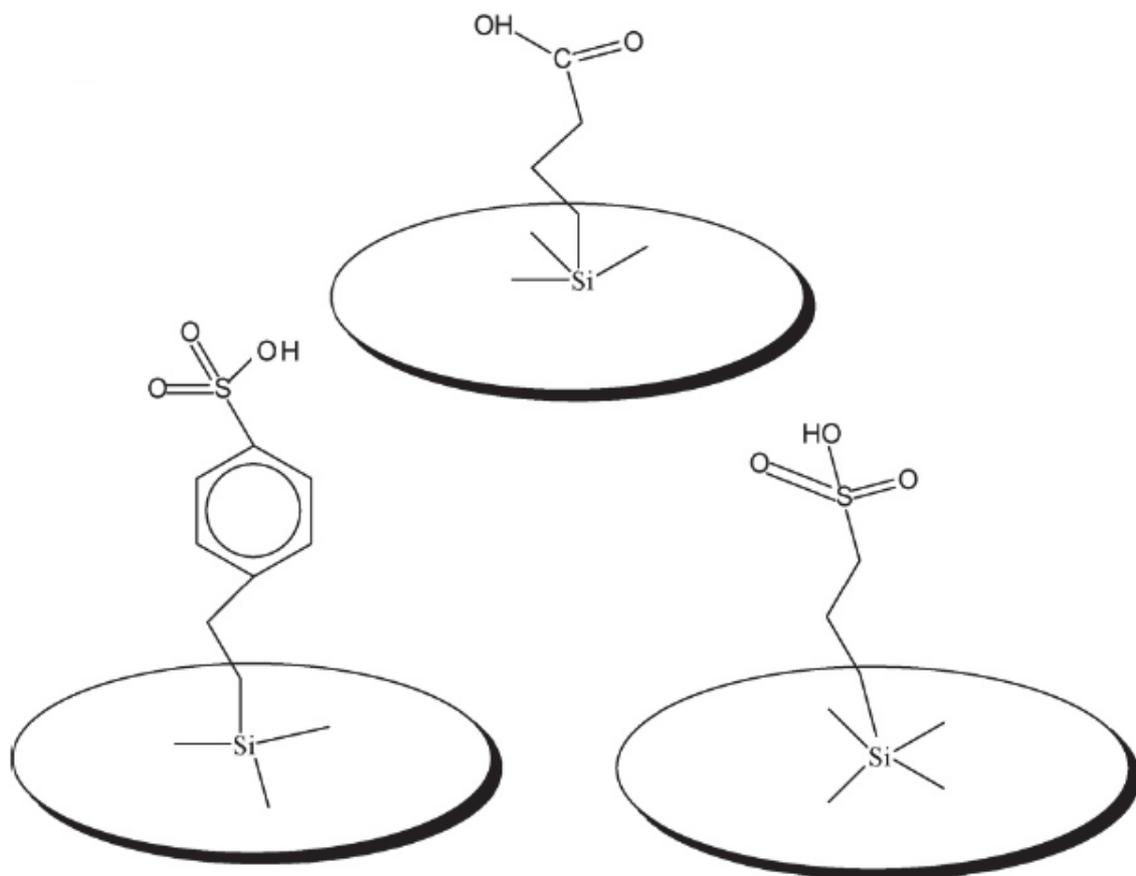


Figure 16: Schémas des groupements fonctionnels : acide butylcarboxylique, acide éthylphényl-sulfonique et l'acide propylsulfonique⁹¹.

Le précurseur silicique employé est le tétraéthoxysilane (TEOS). Les résultats d'hydrolyse de la cellobiose obtenus pour les matériaux mésoporeux fonctionnalisés sont présentés sur la Figure 17.

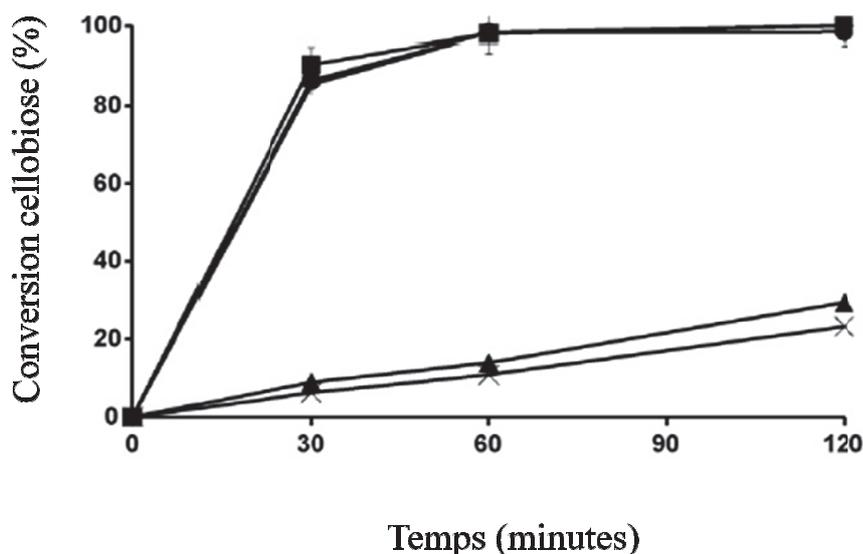


Figure 17: Conversion de la cellobiose à 175°C en utilisant les silices mesoporeuses fonctionnalisées [(+) 7,5% acide propylsulfonique; (●) 15% acide propylsulfonique; (■) 10% acide éthyl-phényl sulfonique; (▲) 20% acide butylcarboxylique; (X) hydro-thermolysé]⁹¹.

Les trois matériaux sulfonés montrent d'excellentes performances catalytiques avec une conversion de 90% après 30 minutes à 175°C, tandis que les matériaux fonctionnalisés par des groupements carboxyliques sont seulement capable d'hydrolyser 15% de cellobiose après 120 minutes à 175° C. on peut noter que, les rendements en glucose ne sont pas rapportés et qu'aucun test de stabilité des catalyseurs n'a été fait pour évaluer un éventuelle lixiviation.

Wang et al⁹³ ont utilisé des nanoparticules de Si-CoFe₂O₄-SO₃H qui peuvent être séparées magnétiquement des milieux réactionnels. Ils ont obtenus 70% de conversion avec 45 % de rendement de glucose après 1 heure de réaction à 175°C. Les tests de recyclage ont montré une importante perte d'activité catalytique due à la perte de groupements sulfonés pendant la réaction.

Des matériaux similaires ont été utilisés par Ebitani et al⁹⁴, ils ont obtenus un rendement de 60% en glucose après 9 heures de réaction (88% après 18 heures) à 120°C, les catalyseurs ont été recyclé 3 fois sans perte d'activité catalytique.

Degirmenci et al⁹⁵ ont utilisé un catalyseur de type ZrO₂/SBA-15-SO₃H. Ils ont montré une conversion de 80% et un rendement en glucose de l'ordre de 60% après 1,5 h à 160°C. Ici aucun test de recyclage n'a été rapporté, mais les auteurs mentionnent la possibilité de perte de soufre dans le milieu réactionnel.

Dans la littérature une seule publication a mentionné l'utilisation des PMOs sulfonés dans les réactions d'hydrolyse des polysaccharides, cette étude a été faite par Dhepe et al⁷⁸ en 2005 en utilisant le sucrose et l'amidon comme des exemples de polysaccharides. Plusieurs types de PMOs ont été testés, les PMOs avec groupement éthyle (Et-HMM) ou phényle (Ph-HMM). La sulfonation a été faite par 2 méthodes différentes, la co-condensation (one pot) et le post greffage (graft) de MPTMS. L'hydrolyse de sucrose a été faite à 80°C et celle de l'amidon à 130°C durant 6 heures. L'activité catalytique des catalyseurs synthétisés a été comparée avec celle de l'Amberlyst-15 et des silices amorphes greffés par MPTMS (SiO₂-Graft). Les résultats d'hydrolyse du sucrose et de l'amidon obtenus pour les différents matériaux fonctionnalisés sont présentés sur le Tableau 3.

Catalyst	Sucrose hydrolysis			Starch hydrolysis	
	Conv. (%)	Yield (%)		Yield (%)	
		Glucose	Fructose	Glucose	Maltose
Et-HMM-One pot	90	90	90	23	12
Et-HMM-Graft	86	86	82	21	12
Ph-HMM-One pot	81	81	80	23	11
Ph-HMM-Graft	83	83	82	27	13
SiO ₂ -Graft	64	64	64	11	11
Amberlyst-15	88	88	87	25	12

Tableau 3: Résultats d'hydrolyse du sucrose et de l'amidon obtenus pour les catalyseurs solides acides⁷⁸.

Les PMOs sulfonés ont montrés des valeurs de conversion et de rendement élevés, comparable à celle de l'Amberlyst-15, tandis que SiO₂ greffé montre une faible activité. Les catalyseurs ont été recyclés, après la réaction le catalyseur a été filtré puis lavé par l'eau et utilisé dans une autre réaction. Aucune perte d'activité n'a été observée pour le Ph-HMM-One pot (Figure 18).

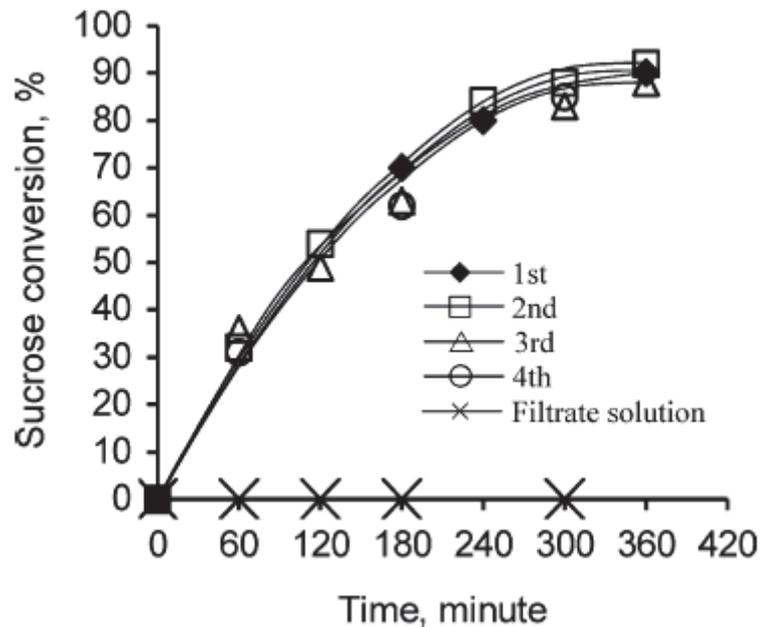


Figure 18: Courbes de conversion de sucrose en fonctions de temps pour le Ph-HMM-One pot.

De plus aucune réaction n'a été produite en ajoutant de sucrose au filtrat ce qui prouve qu'aucune lixiviation de groupement acide ne s'est passée au cours de la réaction. Ces résultats sont surprenants et en contradiction avec ce qui est présente dans la littérature, où les plupart des publications annoncent qu'une lixiviation de groupements acides dans la solution est possible durant la réaction.

D'après les données de la littérature, on peut déduire que le potentiel des matériaux siliciques sulfonés pour l'hydrolyse du cellobiose est réel, avec des sélectivités élevées en glucose. Cependant, peu d'information est rapportée sur leur stabilité dans l'eau et on ne peut pas assurer qu'ils fonctionnent effectivement comme de vrais catalyseurs hétérogènes.

V. Conclusion

D'après la littérature, il apparait que, les matériaux mésoporeux siliciques sont des catalyseurs efficaces pour l'hydrolyse de la cellobiose. A côté de ça, peu d'information est disponible sur leur stabilité en milieu aqueux dans les conditions de réaction.

Ce travail de thèse comporte nos études sur la préparation, la caractérisation et l'utilisation des organosilicates mésoporeux périodiques (contenant un groupement phényle) Ph-PMOs, ces matériaux seront sulfonés, soit au niveau de groupement phényle, ou en ajoutant un groupement propyle sulfoné (Ph-PMOs-SO₃H) avec comme application l'hydrolyse du cellobiose.

Les caractéristiques structurales de ce type de catalyseurs peuvent permettre de réduire les limitations diffusionnelles qui pourraient être dominante dans le cas de la conversion de disaccharides. En outre, l'introduction de groupements hydrophobes dans les parois siliciques pourrait améliorer la stabilité du catalyseur en limitant la désactivation par l'eau mais encore favoriser l'adsorption des saccharides. Notons que, à notre connaissance, ce type de matériau silicique organisé n'avait pas été appliqué auparavant à l'hydrolyse du cellobiose.

Pour cela, nous avons préparé différents types de matériaux mésoporeux comportant des groupements phényle au sein de la structure. Ces matériaux, sulfonés par plusieurs méthodes différentes (post synthétiques et in situ) seront utilisés pour l'hydrolyse du cellobiose en mettant l'accent sur la stabilité de ces catalyseurs, en particulier celle des fonctions acides. De plus, nous présenterons la réactivité pour cette réaction de carbones sulfonés préparés par réplication

Parallèlement, nous présenterons aussi l'efficacité de ces types de catalyseur dans une réaction réalisée en phase gazeuse, qui est la déshydratation d'isopropanol, qui permettra d'évaluer finement leur potentiel acide.

VI. Références bibliographiques

-
- ¹ M.E. Himmel, Biomass recalcitrance. Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy, Blackwell Publishing Ltd, **2009**.
- ² H. Zoebelin, Dictionary of Renewable Resources, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- ³ T. Okuhara, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3641-3666.
- ⁴ A. Coma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559-614.
- ⁵ B. Satyanarayana, YBG. Varma, *Indian J Technol* **1970**, 8, 58-61.
- ⁶ A. Masroua, A. Revillon, J.C. Martin, A. Guyot, G. Descotes, *Bull Soc Chim Fr* **1988**, 3, 561-566.
- ⁷ H. Zhang, *CN Patent* **1989**, 1048233
- ⁸ K. Oliveira Vigier, F. Jérôme, *Top Curr Chem* **2010**, 295, 63-92.
- ⁹ B. Hahn-Hägerdal, K. Skoog, B. Mattiasson, *Eur J Microbiol Biotechnol* **1983**, 17, 344-348.
- ¹⁰ T. Yoshioka, M. Shimamura, *Bull Chem Soc Jpn* **1984**, 57, 334-337.
- ¹¹ T. Mizota, S. Tsuneda, K. Saito, T. Sugo, *Ind Eng Chem Res* **1994**, 33, 2215-2219.
- ¹² M.M. Nasefa, H. Saidia, M.M Sennab, *Chem Eng J* **2005**, 108, 13-17.
- ¹³ A. Takagaki, C. Tagusagawa, K. Domen, *Chem Commun* **2008**, 5363-5365.
- ¹⁴ A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* **2008**, 10, 1033-1037.
- ¹⁵ S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12787-12793
- ¹⁶ C. Buttersack, D. Laketic, *J Mol Catal* **1994**, 94, 283-290.
- ¹⁷ S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, 416, 304.
- ¹⁸ P. L. Dephe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, A. Fukuoka, *Catal Lett* **2005**, 102, 163-169.
- ¹⁹ T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1990**, 63, 988.
- ²⁰ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc* **1992**, 114, 10834.
- ²¹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem* **1985**, 57, 603.
- ²² P. Behrens, *Adv. Mater* **1993**, 5, 127.
- ²³ T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1990**, 63, 988.
- ²⁴ J.S. Beck, Brevet USA N° 5057296, **1991**.

-
- ²⁵ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *Nature* **1992**, 359, 710.
- ²⁶ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, Brevet USA N° 5102643, **1992**.
- ²⁷ Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- ²⁸ Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem.Mater* **1994**, 6, 1176.
- ²⁹ Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater* **1996**, 8, 1147.
- ³⁰ P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, *Science* **1995**, 267, 865.
- ³¹ S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, *Angew. Chem. Int. Ed* **1996**, 35, 1102.
- ³² D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*. **1998**, 279, 548.
- ³³ D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
- ³⁴ J-L Blin, A. Léonard, B-L. Su, *Chem. Mater* **2001**, 13, 3542.
- ³⁵ C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, *Chem. Comm* **2000**, 575.
- ³⁶ J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. J. Liu, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, 125, 821.
- ³⁷ J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. von der Puil, T. Maschmeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 713.
- ³⁸ Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev* **2007**, 107, 2821.
- ³⁹ <http://www.manchester.ac.uk/research/Mike.anderson/research>
- ⁴⁰ <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html>
- ⁴¹ D.H. Choi, R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5544-5550.
- ⁴² G. J. D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews* **2002**, 102, 4093.
- ⁴³ A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299.
- ⁴⁴ S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **1993**, 680.
- ⁴⁵ P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321.
- ⁴⁶ A.C. Voegtlin, F. Ruch, J.L. Guth, J. Patarin, L. Huve, *Micro. Meso. Mater* **1997**, 9, 95.
- ⁴⁷ G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
- ⁴⁸ F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 3216.

-
- ⁴⁹ S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- ⁵⁰ Asefa, M. J. MacLachan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867.
- ⁵¹ B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.
- ⁵² Yang, Q. H., Liu, J., Zhang, L. Li, C. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1945-1955.
- ⁵³ B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305.
- ⁵⁴ S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5660.
- ⁵⁵ A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857.
- ⁵⁶ C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539.
- ⁵⁷ O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2001**, 2032
- ⁵⁸ M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, E. M. Wong, J.-S. Lin, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4411-4412.
- ⁵⁹ Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410.
- ⁶⁰ Q. H. Yang, Y. Li, L. Zhang, J. Yang, J. Liu and C. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7934.
- ⁶¹ K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1839.
- ⁶² K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Catalysis Today* **2006**, *116*, 151-156.
- ⁶³ B. Rac, P. Hegyes, P. Forgo, A. Molnar, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *299*, 193-201.
- ⁶⁴ D. Dubé, M. Rat, F. Béland, S. Kaliguine, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 596-603.
- ⁶⁵ S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 184-187.
- ⁶⁶ D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrian, F. J. Romero-Salguero, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 724-733.
- ⁶⁷ Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9694-9695.
- ⁶⁸ X. Yuan, H. Lee, J. W. Kim, J. W. Kim, J. E. Yie, J. M. Kim, *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 650-651.
- ⁶⁹ Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, N. Shirokura, J. N. Kondo, K. Domen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *230*, 85-89.
- ⁷⁰ S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *59*, 195-204.
-

-
- ⁷¹ S. Hamoudi, S. Royer, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 71, 17–25
- ⁷² Q. Yang, J. Liu, J. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, C. Li, *Journal of Catalysis* **2004**, 228, 265-272.
- ⁷³ Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 666-673.
- ⁷⁴ S. Sylesh, P. P. Samuel, Ch. Srilakshmi, R. Parischa, A. P. Singh, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* **2007**, 274, 153-158.
- ⁷⁵ G. Morales, G. Athens, B. F. Chmelka, R. V. Grieken, J. A. Melero, *Journal of Catalysis* **2008**, 254, 205-217.
- ⁷⁶ M. Rat, M.H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, T.O. Do, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 112, 26-31.
- ⁷⁷ H-Y Wu, C-T Chen, I-M Hung, C-H Liao, S. Vetrivel, H-M Kao, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 7021-7029.
- ⁷⁸ P. L.Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, A. Fukuoka, *Catalysis Letters* **2005**, 102, 3-4.
- ⁷⁹ L.T. Fan, Gharpuray M.M, Lee Y.H, Cellulose hydrolysis, Springer-Verlag Berlin, **1987**.
- ⁸⁰ W.L. Faith, *Ind. Eng. Chem.* **1945**, 37, 9-11.
- ⁸¹ J.L. Jones, K.T. Semrau, *Biomass* **1984**, 5, 109-135.
- ⁸² E.E.B. Harris, E., The Madison wood-sugar process, US Department of Agriculture, Forest service, Forest products laboratory, Madison, Wisconsin, **1946**.
- ⁸³ N.S. Mosier, A. Sarikaya, C.M. Ladisch, M.R. Ladisch, *Biothechnologie and bioengineering* **2002**, 79, 610-618.
- ⁸⁴ N.S. Mosier, C.M. Ladisch, M.R. Ladisch, *Biothechnol. Prog.* **2001**, 17, 474-480.
- ⁸⁵ T.M.Wortel, H. van Bekkum, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1978**, 97, 156-158.
- ⁸⁶ C. Buttersack, W.Wach, K. Buchholtz, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11861–11864.
- ⁸⁷ C. Moreau, R. Durand, C. Pourcheron, S. Razigade, *Ind. Crops Prod.* **1994**, 3, 85–90.
- ⁸⁸ J-H Q. Pinto, S. Kaliaguine, *Chemical Enginring Science* **1994**, 49, 1729-1741. 1994.
- ⁸⁹ W.Deng, R. Lobo, W. Setthapun, S.T. Christensen, J.W. Elam, C.L. Marshall, *Cata Llet* **2011**, 141, 498-506.
- ⁹⁰ S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, A.A. Valente, *Molecules* **2012**, 15,3863-3877.
- ⁹¹ J. A. Bootsma and B. H. Shanks, *Applied Catalysis, A: General* **2007**, 327, 44-51.
-

-
- ⁹² J. A. Bootsma, M. Entorf, J. Eder and B. H. Shanks, *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 5226-5231.
- ⁹³ L. Pena, M. Ikenberry, B. Ware, K. L. Hohn, D. Boyle, X. S. Sun and D. Wang, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **2011**, 16, 1214-1222
- ⁹⁴ A. Takagaki, M. Nishimura, S. Nishimura and K. Ebitani, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1195-1197.
- ⁹⁵ V. Degirmenci, D. Uner, B. Cinlar, B. H. Shanks, A. Yilmaz, R. A. van Santen and E. J. M. Hensen, *Catal Lett.* **2011**, 141, 33-42.

Chapitre II

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

I.	Introduction.....	48
II.	Réactifs utilisés.....	48
III.	Protocoles expérimentaux.....	49
	a. Synthèse de Ph-SBA-15.....	49
	b. Synthèse de Ph-SBA-1.....	49
	c. Synthèse de Ph-KIT-6.....	49
	d. Synthèse de Ph-SBA-15-SO ₃ H in situ.....	50
	e. Synthèse de Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé.....	50
	f. Synthèse des répliques carbonées.....	50
	g. Sulfonation des matériaux.....	51
IV.	Test catalytique.....	51
	a. Hydrolyse de la cellobiose.....	51
	b. Déshydratation de l'isopropanol.....	52
V.	Techniques de caractérisation des matériaux solides.....	52
	a. Diffraction de rayon X sur poudre (DRX).....	52
	b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.....	54
	c. Microscopie électronique à balayage.....	57
	d. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide.....	58
	e. XPS.....	62
	f. Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie.....	62
VI.	Techniques de caractérisation des solutions.....	64
	a. Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) : Quantification des monomères et dérivés en phase liquide.....	64
	b. Mesure du carbone organique total (COT) sur la phase liquide.....	65
VII.	Références bibliographiques.....	65

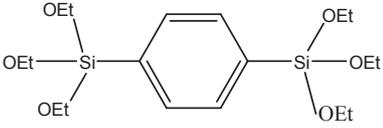
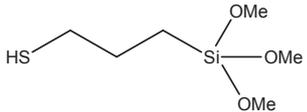
I. Introduction

Dans ce chapitre sont présentés les principaux réactifs utilisés, les protocoles de synthèse des organosilicates mésoporeux périodiques (PMOs) de type SBA-15, SBA-1 et KIT-6, le Ph-SBA-15-SO₃H *in situ*, le Ph-SBA-15-SO₃H greffé, les répliques carbonées, les charbons, les méthodes de sulfonation directe appliquées et les différentes techniques qui ont été employées. Ces techniques ont notamment été utilisées d'un part, pour caractériser les matériaux synthétisés (structure, texture et morphologie...) et d'autre part pour déterminer l'activité catalytique de ces catalyseurs.

II. Réactifs utilisés

Les caractéristiques des réactifs utilisés sont répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des principaux réactifs utilisés

Réactif	Non usuel	Formule	Fournisseur
1,4-Bis(triéthoxysilyl)benzene	BTEB		Sigma-Aldrich
3-mercaptopropyltriméthoxysilane	MPTMS		Sigma-Aldrich
Poly (éthylène glycol)-block-poly (propylène glycol)-block-Poly(éthylène glycol)	Pluronic P123	POE ₂₀ POP ₇₀ POE ₂₀	Aldrich
Bromure d'hexadécyletriméthyl ammonium	CTAB	C ₁₄ H ₄₂ BrN	Aldrich
Acide chlorosulfonique		ClSO ₃ H	Aldrich

III. Protocoles expérimentaux

a. Synthèse de Ph-SBA-15

Le Ph-SBA-15 a été synthétisé suivant une procédure inspirée du travail de Kim et al¹. Dans un flacon en propylène, 3,9 g de Pluronic P123 sont dissous sous agitation (3 heures) à 40°C dans 140 mL H₂O et 0,87 ml HCl. Ensuite, 4,0 g de BTEB sont ajoutés à la solution précédente maintenue à 40°C sous agitation magnétique. La composition molaire de départ est : 1 BTEB; 0,066 P123 ; 2,08 HCl ; 755 H₂O. Le mélange final est agité à 40°C pendant 3 heures, avant d'être transféré dans une autoclave et chauffé pendant 24 heures à 100°C (ce traitement hydrothermal permet à la réaction de condensation de se poursuivre et de consolider les murs de silice). Après réaction, le produit est récupéré par filtration sur Büchner et séché à 70°C pendant une nuit.

L'extraction du tensioactif ne peut se faire par calcination, de par la présence des fonctions organiques. En effet, ces fonctions peuvent être détruites lors du chauffage. Il est donc nécessaire de l'extraire par voie chimique. Quel que soit le type de matériau, 1,0 g de solide est mis en suspension avec 200 mL d'éthanol et 4 mL d'acide chlorhydrique concentré dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant. Le milieu réactionnel est porté à reflux durant 8 heures. Les produits sont récupérés par filtration sur Büchner, lavés à l'eau distillée et séchés une nuit à l'étuve à 70°C.

b. Synthèse de Ph-SBA-1

Le Ph-SBA-1 a été synthétisé suivant la procédure appliquée par Inagaki et al². Dans une bouteille en propylène, 1,44 g de CTAB sont dissous sous agitation (3 heures) à température ambiante dans 212,8 mL H₂O et 70 ml HCl. Ensuite, 4,0 g de BTEB sont ajoutés à la solution précédente maintenue à 0°C sous agitation magnétique. La composition molaire de départ est : 1 BTEB; 0,4 CTAB ; 84 HCl ; 1400 H₂O. Le mélange final est agité à 0°C pendant 1 heure, puis agité pendant 24 heures à 45 °C. Après réaction, le produit est récupéré par filtration sur Büchner et séché à 70°C pendant une nuit.

Pour l'extraction le même mode opératoire (ph-SBA-15) a été appliqué pour tous les solides synthétisés.

c. Synthèse de Ph-KIT-6

Le Ph-KIT-6 a été synthétisé suivant la procédure appliquée par Ryoo et al³. Dans un flacon en propylène, 3,6 g de Pluronic P123 sont dissous sous agitation (5 heures) à 35°C

dans 120,6 mL H₂O 1,23 ml HCl et 3,24 ml n-Butanol. Ensuite, 3,6 g de BTEB sont ajoutés à la solution précédente maintenue à 35°C sous agitation magnétique. La composition molaire de départ est : 1 BTEB; 0,07 P123 ; 4,96 nBuOH; 1,67 HCl ; 756 H₂O. Le mélange final est agité à 35°C pendant 24 heures, avant d'être transféré dans une autoclave et chauffé pendant 72 heure à 100°C. Après réaction, le produit est récupéré par filtration sur Büchner et séché à 70°C pendant une nuit.

Pour l'extraction le même mode opératoire (Ph-SBA-15) a été appliqué pour tous les solides synthétisés.

d. Synthèse de Ph-SBA-15-SO₃H in situ

Même mode opératoire que pour le Ph-SBA-15 à l'exception de la source de silice qui est remplacée par un mélange de BTEB et de MPTMS dans un rapport de 25%. La composition molaire de départ est : 0,715 BTEB; 0,066 P123 ; 2,08 HCl ; 755 H₂O ; 9,62 H₂O₂ ; 0,285 MPTMS. En fait, 0,51 g MPTMS et 0,35 g H₂O₂ (pour l'oxydation de groupement mercaptopropyle) ont été ajoutés après le BTEB.

e. Synthèse de Ph-SBA-15-SO₃H greffé

Dans un ballon de 100 mL, surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon de baudruche rempli d'argon (avant d'ajouter les réactifs un balayage d'argon dans le montage est nécessaire pour chasser l'air et le remplacer par l'argon pour pouvoir travailler dans une atmosphère inerte), 0,5 g de Ph-SBA-15 extrait et préalablement activé (dégazage sous 10⁻² Torr à 100°C pendant une nuit pour enlever toute trace d'eau et augmenter le nombre de silanols accessible au greffage) ont été introduits avec 25 mL de toluène anhydre et 1 g de MPTMS (le MPTMS est mis en excès). Le mélange réactionnel est porté à reflux à 110°C dans un bain d'huile, sous agitation (250 tr/min) pendant 7 heures⁴. Le produit est ensuite filtré sur Büchner et lavé avec 10 mL de toluène anhydre filtré et séché une nuit à l'étuve à 70°C. Le produit est oxydé par traitement au peroxyde d'hydrogène : 0,5 g de solide traité par 50 g H₂O₂ à température ambiante pendant une nuit. Le produit est ensuite filtré sur Büchner et lavé avec l'eau distillée et séché une nuit à l'étuve à 70°C.

f. Synthèse des répliques carbonées

La synthèse des répliques carbonées a été faite par infiltration chimique en phase vapeur (ICPV), les expériences ont été réalisées dans un four vertical chauffé à la température de 750°C pendant 10 heures. Le propylène (2,5 % en volume), dilué à pression atmosphérique

par de l'argon à un débit de 20 L/h, a été utilisé comme précurseur de carbone. Cette étape a été suivie d'un traitement thermique à 900°C pendant 4 heures sous flux d'argon.

Ensuite le composite SiO₂/C a été traité dans l'acide fluorhydrique 40%, pendant une journée à température ambiante, pour solubiliser la silice et obtenir la réplique carbonée.

g. Sulfonation des matériaux

La sulfonation directe des PMOs a été effectuée avec l'acide chlorosulfonique, il a été choisi comme agent de sulfonation parce que des essais antérieurs ont montré que l'acide sulfurique concentré et fumant conduit à une destruction de la structure des organosilicates mésoporeux périodiques, la destruction de la structure a encore été confirmée récemment par Esquivel et al⁵. Les matériaux carbonés ont été sulfonés par deux agents de sulfonation, ClSO₃H et H₂SO₄ concentré.

La procédure de sulfonation par l'acide chlorosulfonique est la même quel que soit le matériau de départ. Dans un bêcher en verre, 1,0 g de solide a été ajouté à 0,3 ml d'acide chlorosulfonique et 75 ml dichlorométhane. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Le produit est ensuite filtré sur Büchner et lavé avec 30 ml de dichlorométhane, 30 ml d'acétone et séché une nuit à l'étuve à 70°C.

La sulfonation des matériaux carbonés par l'acide sulfurique concentré se fait selon la procédure⁶ suivante : 6,25 g de cellulose pyrolysée sont ajoutés à 150 ml H₂SO₄ concentré (97 %), ensuite le mélange réactionnel est porté à reflux à 80°C dans un bain d'huile, sous agitation pendant 6 heures. Le produit est récupéré par filtration sur Büchner, lavé à l'eau distillée chaude (80°C) et séché une nuit à l'étuve à 70°C.

IV. Test catalytique

a. Hydrolyse de la cellobiose

Les tests catalytiques effectués en conditions hydrothermales se déroulent dans un autoclave de 100 ml en Hastelloy, permettant ainsi de travailler en milieu acide sans détériorer les parois du réacteur.

En mode batch, l'autoclave est chargé à température ambiante. Une suspension de 0,2 g de cellobiose dans 20 ml d'eau distillée est introduite à laquelle est ajouté 0,02 g de catalyseur en poudre. L'autoclave est ensuite purgé trois fois avec l'hélium à température ambiante, la pression est ensuite ajustée à 10 Bar, puis l'autoclave a été chauffé à la température de réaction en suivant une rampe de température de 5°C/min.

A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à l'aide d'un bain de glace, puis l'autoclave est dépressurisé. Le milieu réactionnel est ensuite filtré pour séparer la phase liquide et la phase solide. Le solide récupéré est composé du catalyseur usagé.

b. Déshydratation de l'isopropanol

Les échantillons ont été testés dans un microréacteur différentiel en pyrex, sous flux continu, à la pression atmosphérique. La réaction catalytique est effectuée à 120°C sur (20 – 100 mg) de catalyseur, en utilisant un débit total de (2 – 5 L/h), le gaz porteur étant l'azote et la pression partielle en isopropanol (IPA) est de 9 Torr. Avant réaction, le catalyseur est prétraité sous flux d'azote pendant 2 heures à la température désirée. Les réactifs et produits de réaction (propène et diisopropyléther (DIPE)) sont analysés en ligne par chromatographie en phase gaz (détection par ionisation de flamme).

V. Techniques de caractérisation des matériaux solides

a. Diffraction de rayon X sur poudre (DRX)

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (Figure 1).

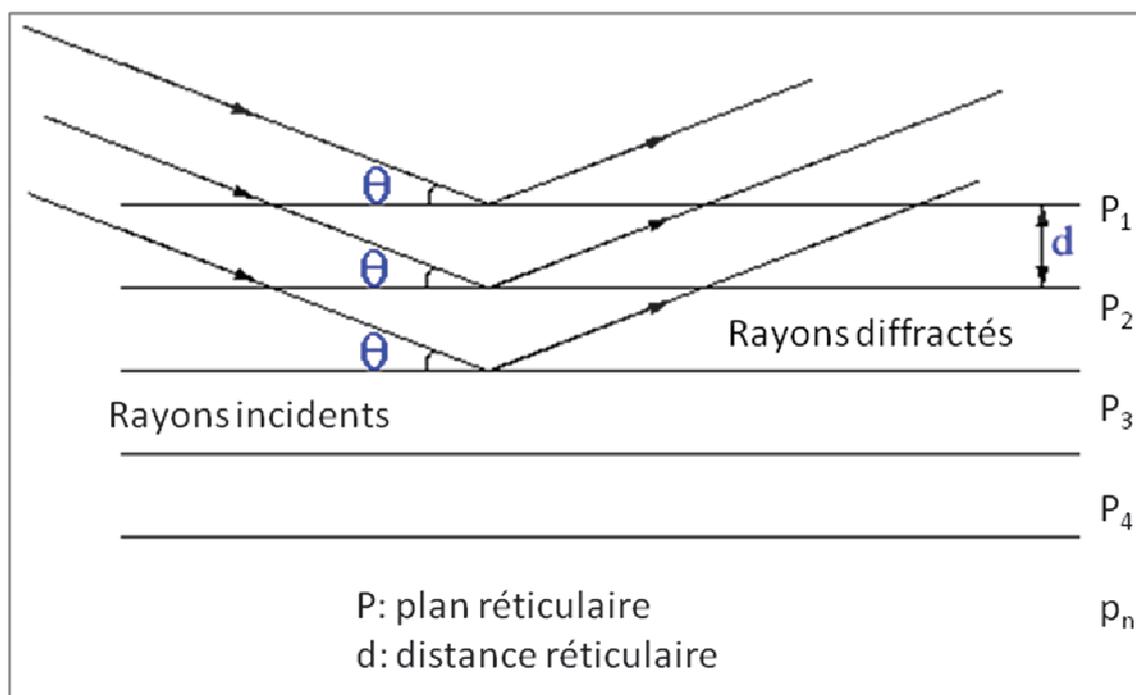


Figure 1 : Principe de la loi de Bragg

Les familles de plans de diffraction sont indexées selon les indices de Miller (hkl). La distance inter-réticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction θ par la relation de Bragg donnée dans l'équation 1 :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Équation 1})$$

Où d : la distance entre deux plans réticulaires

n : l'ordre de diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau entrant

θ : l'angle d'incidence

Traditionnellement, la technique de diffraction de rayons X est utilisée sur la matière cristalline afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Dans le cas des silices mésoporeuses organisées l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique ce qui permet d'observer des signaux aux petits angles et donc de déterminer le paramètre de maille (de périodicité) a et le degré d'organisation à longue distance.

Les données DRX aux bas angles ont été collectées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec une anticathode au cuivre (raie $K\alpha$: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) à une tension de 50 kV et une intensité de 40 mA. Le balayage est effectué entre 1 et 10° de 2θ , avec un pas de $0,01^\circ/s$. L'échantillon broyé a été déposé sur une plaque de verre, laquelle est fixée sur un support métallique. Le solide est irradié par un faisceau de rayons X avec une incidence rasante. Afin de limiter l'effet d'orientation préférentielle, le porte échantillon tourne sur lui-même autour d'un axe vertical d'une vitesse d'un tour par seconde.

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des symétries des systèmes étudiés.

- Pour une symétrie hexagonale :

Les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{hex} selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_{hex}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (\text{Équation 2})$$

Le paramètre de maille a_{hex} peut donc être déduit de la distance inter-réticulaire d_{100} (correspondant à la raie la plus intense) par la relation :

$$a_{hex} = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (\text{Équation 3})$$

- Pour une symétrie cubique :

Les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{cub} selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_{cub}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Équation 4})$$

b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote est une technique importante pour l'étude des composés poreux. Les isothermes obtenues renseignent sur les caractéristiques texturales, à savoir :

- La surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface totale (interne et externe) accessible à la molécule d'azote, rapportée à l'unité de masse (m^2/g), par la méthode énoncée par Brunauer, Emmett et Teller dite BET⁷.

- Le volume poreux, c'est-à-dire le volume des pores accessibles, rapporté à l'unité de masse (cm^3/g).

- Le diamètre des pores et leur répartition, par la méthode énoncée par Barrett, Joyner et Halenda dite BJH⁸.

La détermination des isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K sur des solides mésoporeux a été effectuée sur un appareil Micromeritics TRISTAR. Elle consiste à tracer la courbe : $V = f(P/P_0)$ où V désigne le volume de gaz adsorbé, P_0 la pression de vapeur saturante du gaz et P la pression réelle du gaz utilisé. L'allure des isothermes permet d'emblée de déterminer si les matériaux sont micro- méso- ou macroporeux (Figure 2).

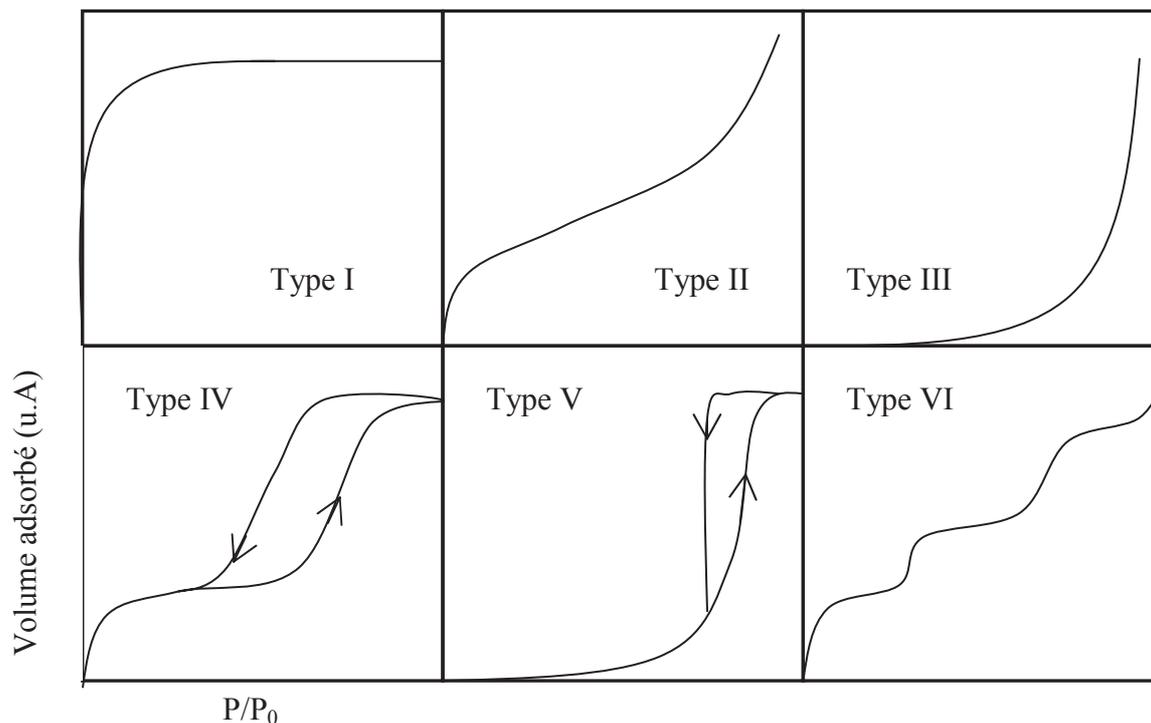


Figure 2 : Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs condensables⁹.

Selon la classification IUPAC⁹, l'isotherme de type I correspond à des matériaux microporeux, les isothermes de type II et III résultent de structures macroporeuses ou à la présence de larges mésopores alors que les isothermes de types IV et V sont caractéristiques de composés mésoporeux. Les isothermes de type VI sont dues à un processus d'adsorption par couche (Ar sur une surface uniforme de graphite par exemple).

Les échantillons sont préalablement dégazés environ une quinzaine d'heures sous $2 \cdot 10^{-3}$ Torr (phase d'activation). Tous les échantillons ont été chauffés à 90°C . L'analyse est effectuée à la température de l'azote liquide (77 K). Une gaine entourant le tube permet de garder la température constante tout au long de la mesure.

La surface spécifique d'un matériau se calcule par la méthode de BET⁷. En général, cette méthode est valable pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,02 et 0,3, valeurs pas trop éloignées de la formation de la monocouche d'azote et des couches supplémentaires. Le calcul BET repose sur quelques hypothèses :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie ;
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables ;
- L'existence d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption ;

- La chaleur d'adsorption de la première couche E_1 est généralement la plus élevée, sauf dans le cas d'isotherme de type III et V.

- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes ;

- La chaleur d'adsorption des couches au-delà de la première couche est constante et égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

Le calcul de la surface spécifique des échantillons peut être réalisé au moyen de l'équation dite BET¹⁰ :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Équation 5})$$

où V est le volume adsorbé à la pression d'équilibre P (cm^3 STP g^{-1})

V_{mono} est le volume de gaz adsorbé sur le solide formant la monocouche (cm^3 STP g^{-1})

P_0 est la pression de saturation de la vapeur concernée

De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C_{BET} .

$$C_{\text{BET}} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{Équation 6})$$

La valeur de V_{mono} peut être alors déduite ainsi que la surface spécifique du matériau, généralement appelée S_{BET} , s'exprime selon l'Équation 7 :

$$S_{\text{BET}} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N \cdot \sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \quad (\text{Équation 7})$$

où S_{BET} : la surface spécifique du matériau (m^2 g^{-1})

n : le nombre de moles de gaz contenu dans la monocouche, égal à $V_{\text{mono}}/V_{\text{STP}}$ (22,4 L mol^{-1} , les abréviations STP correspondent aux conditions standard de température et de pression)

N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ mol^{-1})

σ : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$)¹¹

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume d'azote adsorbé dans les pores, à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} \times V = 1,547 \cdot 10^{-3} \times V \quad (\text{Équation 8})$$

où V_{poreux} : le volume d'azote en cm^3 liquide g^{-1}

ρ_{gaz} : la masse volumique de l'azote à l'état gazeux

ρ_{liquide} : la masse volumique de l'azote à l'état liquide

V : le volume d'azote gazeux total adsorbé par les pores du matériau à la pression d'équilibre P ($\text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$)

La loi de Kelvin définit la pression de condensation capillaire dans les pores pour une transition liquide-vapeur. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (\text{Équation 9})$$

Où p : pression du gaz

p^0 : pression de liquéfaction du gaz à T_{exp}

γ : tension superficielle du liquide

V_m : volume molaire du gaz

r : rayon de courbure

R : constante des gaz parfaits

T : température

La détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes. Nous avons employé la méthode BJH⁸ sur la branche de désorption pour la détermination de la distribution de taille des pores de nos solides. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon poreux. Cette méthode n'est pas adaptée pour les matériaux de type SBA-15 et a été critiquée dans la littérature¹². Par conséquent, un calcul de la taille de pore adaptée pour les matériaux de type SBA-15 en utilisant la méthode BdB (Broekhoff-de-Boer)¹³ a été aussi reportée. Dans ce manuscrit nous avons présenté les valeurs de volume poreux total (V_p) et l'épaisseur des parois (t) calculées à partir des équations reportées par Galarneau et al¹⁴.

$$t = a - 0,95D_{\text{BdB}} \quad (\text{Équation 10})$$

Où a : paramètre de maille

c. Microscopie électronique à balayage

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux à la différence des techniques précédemment présentées

qui nécessitent une exploitation des données. La morphologie des particules de silice mésoporeuse ainsi que leur état de surface sont obtenus par microscopie électronique à balayage. Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie. Dans notre cas, la surface est préalablement rendue conductrice par le dépôt d'une fine couche d'or. L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope PHILIPS XL30 muni d'un canon à effet de champ, en appliquant une tension d'accélération des électrons de 9 kV.

L'échantillon est préparé en déposant la poudre sur un support en aluminium recouvert d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive. Il est ensuite métallisé sous vide par pulvérisation cathodique d'une couche d'or d'une dizaine de nanomètre d'épaisseur en utilisant un appareil de type BAL-TEC SCD 004.

d. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) haute résolution à l'état solide est une méthode spectroscopique basée sur l'étude des spins nucléaires des atomes considérés lorsque ceux-ci sont placés dans un champ magnétique. Il en résulte des interactions susceptibles de fournir des informations quant à la structure du matériau. Ainsi, la mesure du déplacement chimique (δ) par rapport à une référence permet de caractériser l'environnement local d'un noyau^{15,16,17}.

Dans les liquides, le mouvement brownien est suffisamment rapide pour moyenniser la partie anisotrope des interactions ce qui permet d'avoir des spectres avec des résonances très fines. Dans les solides, la partie anisotrope des interactions n'est pas moyennée ce qui entraîne un fort élargissement des raies observables. Diverses techniques ont été développées afin d'annuler ou de minimiser ces interactions¹⁸. Celles utilisées dans le cadre de ce travail sont brièvement décrites ci-après.

• **La Rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning - MAS)**

Pour améliorer la résolution d'un spectre RMN d'un échantillon solide, Andrew et al¹⁹ et Lowe et al²⁰ ont conçu une méthode appelée rotation à l'angle magique ou MAS (Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à faire tourner le rotor contenant l'échantillon à une fréquence allant de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de Hz autour d'un axe incliné par rapport à la direction du champ magnétique B_0 d'un angle θ égal à $54^\circ 44'$ (Figure 3).

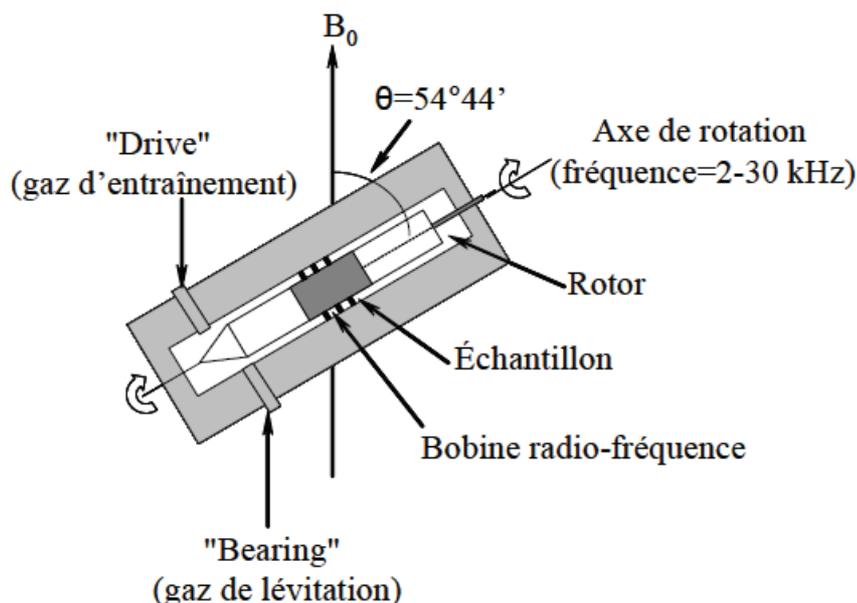


Figure 3 : Schéma de principe d'une sonde MAS.

Il est possible de montrer que pour des vitesses de rotation suffisantes (i.e., supérieure à la largeur de raie exprimée en Hz et observée dans les conditions statiques), les interactions telles que l'anisotropie du déplacement chimique et le couplage dipolaire hétéronucléaire sont moyennées à zéro. On obtient ainsi un spectre dit "de haute résolution".

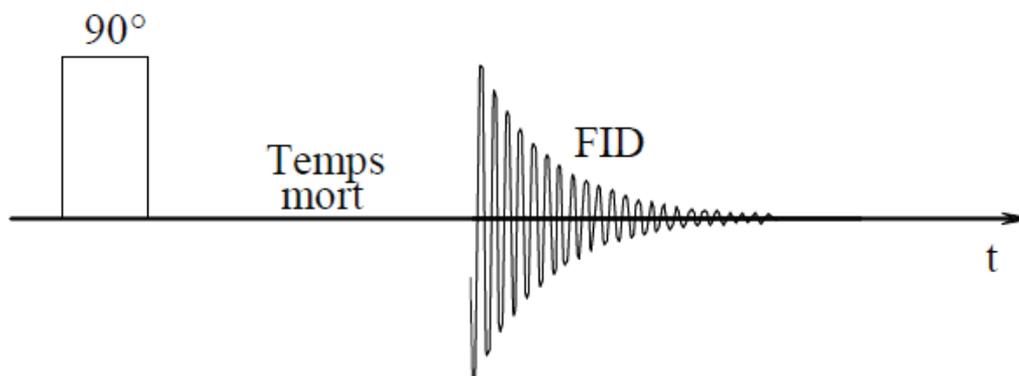


Figure 4 : Représentation schématique d'une séquence à une impulsion.

La séquence d'impulsion la plus simple utilisée pour une expérience en rotation à l'angle magique, consiste en une seule impulsion de 90° à la suite de laquelle la décroissance de l'aimantation FID (Free Induction Decay ou mouvement de précession libre) est enregistrée immédiatement après un temps mort lié à l'électronique (Figure 4). Le temps minimum entre deux acquisitions est égal à environ cinq fois T_1 où T_1 est le temps de relaxation spin-réseau, c'est-à-dire le temps nécessaire au retour à l'équilibre. Le spectre est finalement obtenu après transformée de Fourier, puis un phasage et une correction de la ligne de base effectuée à l'aide du logiciel TOPSPIN de BRUKER.

En présence de protons, il est nécessaire de découpler (DEC) pendant l'acquisition du signal, afin de diminuer l'élargissement dû aux interactions dipolaires (^1H - ^{29}Si ou ^1H - ^{13}C).

Cette technique de découplage des protons, appelée MAS-DEC, a également été utilisée au cours des caractérisations. Elle a l'avantage d'être quantitative.

• **Polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CPMAS)**

Les spectres RMN du ^{13}C ou ^{29}Si ont été enregistrés en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CPMAS). Par rapport à une séquence MAS, la polarisation croisée, dont la séquence est illustrée sur la Figure 5, consiste à transférer l'aimantation d'un noyau abondant (I) comme le proton vers un autre noyau plus rare (S), tel que le carbone et le silicium, grâce au couplage dipolaire entre ces deux noyaux. Cette technique permet d'améliorer le rapport signal sur bruit de l'enregistrement. D'autre part, la modification du temps de contact (temps durant lequel le transfert d'aimantation est autorisé) permet d'observer sélectivement des noyaux H-Si ou H-C en proximité spatiale.

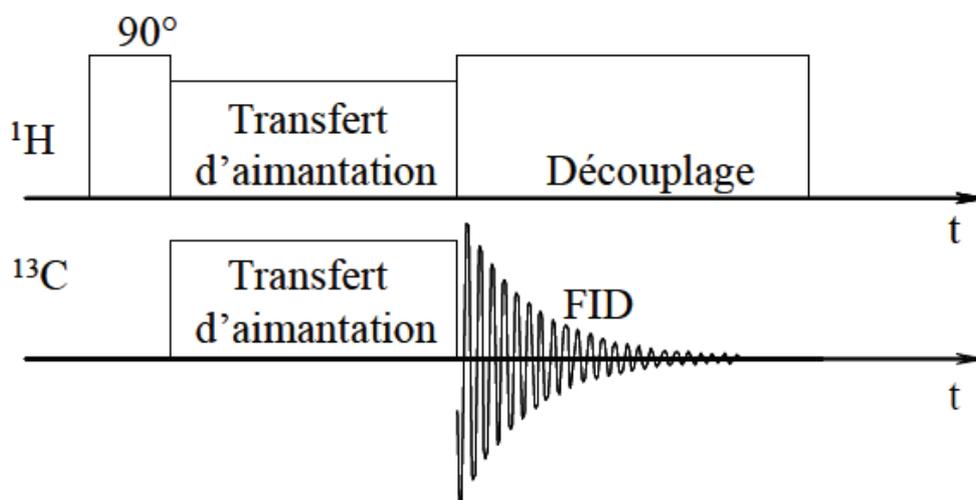


Figure 5 : Représentation schématique d'une séquence CPMAS ^1H - ^{13}C

Pour les temps de contact les plus courts, seuls les sites les plus proches des noyaux I sont observés. Contrairement à la technique MAS (avec ou sans découplage des ^1H), la technique CPMAS n'est pas quantitative.

Les caractéristiques des noyaux étudiés (^{29}Si , ^{13}C , ^1H) sont rassemblées dans le Tableau 2 alors que les conditions d'enregistrement des spectres sont résumées dans le Tableau 3.

Tableau 2 : Caractéristiques des différents noyaux étudiés en RMN

Isotope	^{29}Si	^{13}C	^1H
Spin	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Abondance naturelle (%)	4,7	1,1	100
γ ($10^7 \text{ rad.T}^1.\text{s}^{-1}$)	-5,3188	6,7283	26,7520
Fréquence de résonance en MHz (B_0 en T)	59,62 (7,1)	100,62 (9,4)	400 (9,4)
Référence	TMS ^a	TMS ^a	TMS ^a

a : Tétraméthylsilane

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance II 300 ou 400 MHz (champ magnétique B_0 respectivement égaux à 7,1 T et 9,4 T). Les sondes employées sont de trois types (2,5 ; 4 et 7mm) et dépendent du noyau étudié et de la vitesse de rotation désirée (Tableau 3). Les rotors utilisés sont constitués d'un corps en zircone et de bouchons à ailettes en téflon. En outre, des mesures de T_1 (^1H) ont été réalisées si nécessaire grâce à la séquence inversion-récupération.

Tableau 3 : Conditions d'enregistrement des spectres RMN

Isotope	^{29}Si		^{13}C	^1H
Séquence	MAS+DEC	CPMAS	CPMAS	MAS
Durée de l'impulsion (μs)	2	4,5	4,5	3
Angle d'impulsion	$\pi/6$	$\pi/6$	$\pi/4$	$\pi/2$
Temps de recyclage (s)	80	8	10	35
Temps de contact (μs)	-	4000	1500	-

Vitesse de rotation (KHz)	4	4	10	25
Sonde utilisée (mm)	7	7	4	2,5

Les décompositions des spectres RMN réalisées dans le but de déterminer la proportion des espèces correspondantes ont été effectuées avec le logiciel DMfit²¹. Les résultats obtenus par cette technique seront présentés dans les chapitres III et IV.

e. XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique des espèces superficielles mais aussi sur leurs concentrations relatives dans les premières couches atomiques. La profondeur d'analyse varie de 1,5 à 10 nm en fonction de l'élément. L'appareil utilisé est un Kratos Axis Ultra DLD muni d'une source monochromatisée d'Aluminium K α 12 (10mA, 15kV).

L'échantillon en poudre est déposé sur un porte échantillon recouvert d'une feuille d'indium pour une meilleure adhérence de l'échantillon. Les analyses se font sous un ultra haut vide de 10^{-8} - 10^{-9} torrs. Toutes les énergies de liaison ont été corrigées par rapport à l'énergie de liaison du C_{1s}.

f. Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie

Cette technique d'analyse mesure directement la chaleur dégagée ou absorbée lors d'un phénomène physique ou chimique. Un microcalorimètre est essentiellement constitué d'un récipient dans laquelle se produisent les phénomènes thermiques à mesurer. En général, ce récipient est placé dans une cavité dont la paroi est à température constante ou réglable à volonté. La paroi du récipient calorimétrique constitue l'enceinte interne et la paroi de la cavité, dans laquelle il est logé, l'enceinte externe. Suivant l'intensité de la chaleur échangée entre l'enceinte interne et l'externe, on peut distinguer trois types principaux de calorimètres : Les calorimètres à flux du type Tian-Calvet, où les deux enceintes sont reliées par un conducteur de chaleur. Quand la chaleur est dégagée ou absorbée dans le récipient interne, il y a un flux thermique dans le conducteur de chaleur jusqu'à l'équilibre entre les deux systèmes.

La capacité calorifique de l'enceinte externe est supposée être infiniment grande et sa température n'est pas modifiée par le flux de chaleur en entrée ou en sortie. La quantité de chaleur traversant le conducteur est mesurée, en fonction du temps, par l'intensité d'une

modification physique produite dans le conducteur par le flux de chaleur. Normalement, on mesure la différence de température entre les extrémités du conducteur. L'introduction dans le système de doses très petites de gaz qui recouvrent progressivement les sites actifs d'énergie décroissante du catalyseur, permet la détermination de l'hétérogénéité de surface.

Dans notre cas, il s'agit de l'adsorption de l'ammoniac par les catalyseurs acides. L'adsorption de n molécules de gaz, à température constante, donne lieu au dégagement d'une quantité de chaleur Q . La chaleur différentielle d'adsorption Q_{diff} est définie par : $Q_{diff} = (\Delta Q / \Delta n)$. La variation de la chaleur différentielle est représentée en fonction du taux de recouvrement de la surface du solide. La détermination du volume adsorbé et de la chaleur dégagée pour chaque dose permet de caractériser l'acidité des solides analysés, tant qualitativement que quantitativement. Cette technique permet d'accéder au nombre de sites, à la force et à la répartition en forces des sites du catalyseur.

Dans notre étude la détermination des chaleurs différentielles d'adsorption ainsi que des quantités de molécule sonde adsorbée (NH_3) a été faite au moyen d'un microcalorimètre Tian-Calvet auquel est joint un appareillage volumétrique qui permet de mesurer de faibles quantités de gaz fixées par le catalyseur. Cet appareillage est représenté dans la Figure 6.

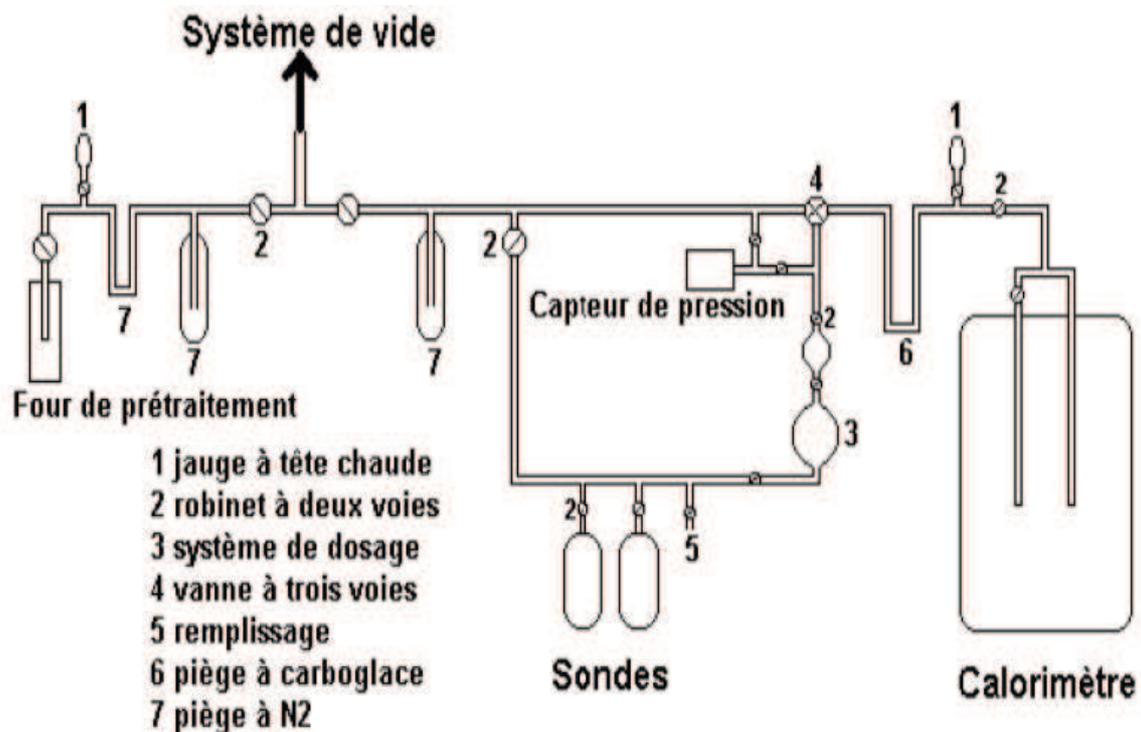


Figure 6 : Appareillage utilisé pour le prétraitement des solides, la détermination des chaleurs différentielles et des isothermes d'adsorption.

Avant ce dosage micro-calorimétrique des sites acides des catalyseurs, ces derniers doivent être prétraités sous vide à plus ou moins haute température afin de libérer les sites des molécules adsorbées plus ou moins fortement, tels que les molécules d'eau, carbonates...

Les catalyseurs organosiliciques ont été prétraités sous vide à 120°C pendant 2h (montée en 2h). La pression atteinte en fin de prétraitement doit au moins atteindre 10⁻⁵ torrs.

VI. Techniques de caractérisation des solutions

a. Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) : Quantification des monomères et dérivés en phase liquide

La quantification des produits liquides de réaction de conversion de la cellobiose est réalisée sur une HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) Agilent en présence d'un détecteur RID (détecteur par indice de réfraction). La colonne utilisée est une COREGEL 87C, et l'éluant est de l'eau distillée acidifiée (0.01% mol H₂SO₄). Le débit d'éluant appliqué est de 0.5 mL/min, pour une température de colonne de 80°C.

La quantification se fait à partir d'un étalonnage externe classique, en déterminant le coefficient de réponse de chaque produit connu de réaction :

$$A = K \cdot c$$

Où A : aire du composé à la concentration massique donnée

K : coefficient de réponse du composé

c : concentration massique du composé (g/L)

Le rendement carbone d'un produit i identifié en HPLC est un rendement molaire corrigé par le nombre d'atomes de carbone du produit i, déterminé par la formule suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = 100 \times \left(\frac{n C_i}{12} \right) \times \left(\frac{n_i}{n_{\text{initial cellobiose}}} \right)$$

Où n C_i : nombre d'atomes de carbone dans le produit i

n_i : nombre de moles du composé i

n_{initial cellobiose} : nombre de moles de cellobiose introduites initialement dans le milieu réactionnel

Tout au long de cette étude, le rendement en carbone des différents produits analysés en HPLC sera exprimé en %.

b. Mesure du carbone organique total (COT) sur la phase liquide

La mesure du carbone organique total correspond à une mesure de la teneur en carbone organique en solution et permet de déterminer le pourcentage de carbone solubilisé. Le carbone organique de l'échantillon subit une combustion totale (720°C) sur un catalyseur Pt/Al₂O₃. Le CO₂ obtenu est ensuite quantifié par spectroscopie infrarouge. L'appareil utilisé est le modèle TOC-VCSH de Shimadzu.

VII. Références bibliographiques

-
- ¹ E.B. Cho, D. Kim, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2008**, 69, 1142–1146.
 - ² Y. Goto, S. Inagaki, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 89, 103–108.
 - ³ W. Guo, F. Kleitz, K. Choab, R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8257–8265.
 - ⁴ N. M. Washton, S. L. Brantley, K. T. Mueller, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2008**, 72, 5949.
 - ⁵ D. Esquivel, C. Jimenez-Sanchidrian, F.J. Romero-Salguero, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 724-733.
 - ⁶ F. Chambona, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillonb, N. Essayem, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, 105, 171–181.
 - ⁷ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
 - ⁸ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
 - ⁹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.

-
- ¹⁰ F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Academic Press, San Diego* **1999**.
- ¹¹ P. H. Emmet, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1553.
- ¹² A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. D. Renzo, *Microporous Mesoporous Mater* **1999**, 27, 297.
- ¹³ J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer, *J. Catal.* **1968**, 10, 377.
- ¹⁴ A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New. J. Chem.* **2003**, 27, 73.
- ¹⁵ L. Delevoye, *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille* **1998**.
- ¹⁶ M. Mehring, *Springler-Verlag Berlin Heidelberg New York* **1983**.
- ¹⁷ A. C. Fyfe, *C. F. C. Press Guelph, Ontario, Canada* **1983**.
- ¹⁸ D. Canet, *La RMN: Concepts et Méthodes, Interéditions, Paris* **1991**.
- ¹⁹ E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature* **1958**, 182, 1659.
- ²⁰ I.J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2, 285.
- ²¹ D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. LeClavé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujol, Z. Gan, G. Hoaston, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 70.

CHAPITRE III :

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES ORGANOSILICATES MESOPOREUX SULFONES DE TYPE SBA-15. APPLICATION A L'HYDROLYSE DE LA CELLOBIOSE ET A LA DESHYDRATATION D'ISOPROPANOL.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ORGANOSILICATES MÉSOPOREUX SULFONÉS DE TYPE SBA-15. APPLICATION À L'HYDROLYSE DE LA CELLOBIOSE ET À LA DESHYDRATATION D'ISOPROPANOL.

I.	Introduction.....	68
II.	Caractérisations physico-chimiques des matériaux de type SBA-15	68
	a. Diffraction de rayons X sur poudre.....	68
	b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote	70
	c. Microscopie électronique à balayage	73
	d. Spectroscopie RMN du ¹³ C à l'état solide	73
	e. Spectroscopie RMN du ²⁹ Si à l'état solide.....	75
III.	Caractérisation des propriétés acides des Ph-SBA-15-SO ₃ H	77
IV.	Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des Ph-PMOs-SO ₃ H	80
	IV.1. Conversion non catalytique de la cellobiose	80
	IV.2. Influence du type de catalyseur sur la conversion de la cellobiose	81
	IV.3. Influence du temps de la réaction sur la conversion de la cellobiose.....	82
	IV.4. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs	83
	IV.5. Influence de la température de la réaction sur la stabilité des catalyseurs	84
	IV.6. Etude de la recyclabilité des catalyseurs	86
	a. Calorimétrie d'adsorption d'ammoniac des matériaux lavés.....	87
	b. Spectroscopie RMN du ¹³ C à l'état solide des matériaux lavés.....	87
	c. Mesure du carbone organique total (COT) dans la phase liquide.....	89
V.	Déshydratation de l'isopropanol (IPA).....	90
VI.	Conclusion	96
VII.	Références bibliographiques.....	97

I. Introduction

Notre intérêt s'est porté en premier lieu sur les matériaux de type SBA-15 contenant un groupement $-C_6H_4-$ aromatique dans leur mur poreux. Ces matériaux sont préparés selon la méthode décrite par Cho et al¹ en utilisant le BTEB (1,4-bis(triéthoxysilyl)benzène) comme précurseur organosilicique et le P123 comme tensioactif dans un milieu acide, pour obtenir le Ph-SBA-15.

Trois types de sulfonation ont été réalisés, deux méthodes post-synthèse à partir de Ph-SBA-15 déjà extrait* et la co-condensation. *L'agent structurant Pluronic P123 est extrait par traitement chimique (Cf. Chapitre II, §III) afin de libérer la porosité.

- Sulfonation de Ph-SBA-15 extrait par l'acide chlorosulfonique, pour obtenir le Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné.
- Greffage du groupement mercaptopropyle, sur Ph-SBA-15 extrait à partir de MPTMS (3-mercaptopropyl triméthoxysilane) pour obtenir le Ph-SBA-15-SH, puis oxydation par H₂O₂ pour obtenir le Ph-SBA-15-SO₃H greffé.
- Co-condensation de BTEB et MPTMS en présence de H₂O₂, puis extraction de tensioactif par une solution éthanol/H⁺, pour obtenir le Ph-SBA-15-SO₃H *in situ*.

Les caractéristiques de ces matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été étudiées par diffraction de rayon X, manométrie d'adsorption / désorption d'azote à 77 K et RMN du solide des noyaux ²⁹Si et ¹³C. Le principe de ces techniques et les conditions expérimentales utilisées sont présentés dans le chapitre II.

Les quantités des fonctions acides ont été déterminées par analyse élémentaire (dosage élément S) et microcalométrie d'adsorption d'ammoniac (nombre de sites acides).

L'activité catalytique de ces matériaux a été évaluée dans la réaction d'hydrolyse de cellobiose en phase aqueuse et la déshydratation d'isopropanol (IPA) en phase gazeuse.

II. Caractérisations physico-chimiques des matériaux de type SBA-15

a. Diffraction de rayons X sur poudre

Le type structural des PMOs a été déterminé par diffraction de rayons X sur poudre. La Figure 1 présente les diffractogrammes de rayons X des PMOs de type SBA-15 extrait, sulfoné, greffé et *in situ*.

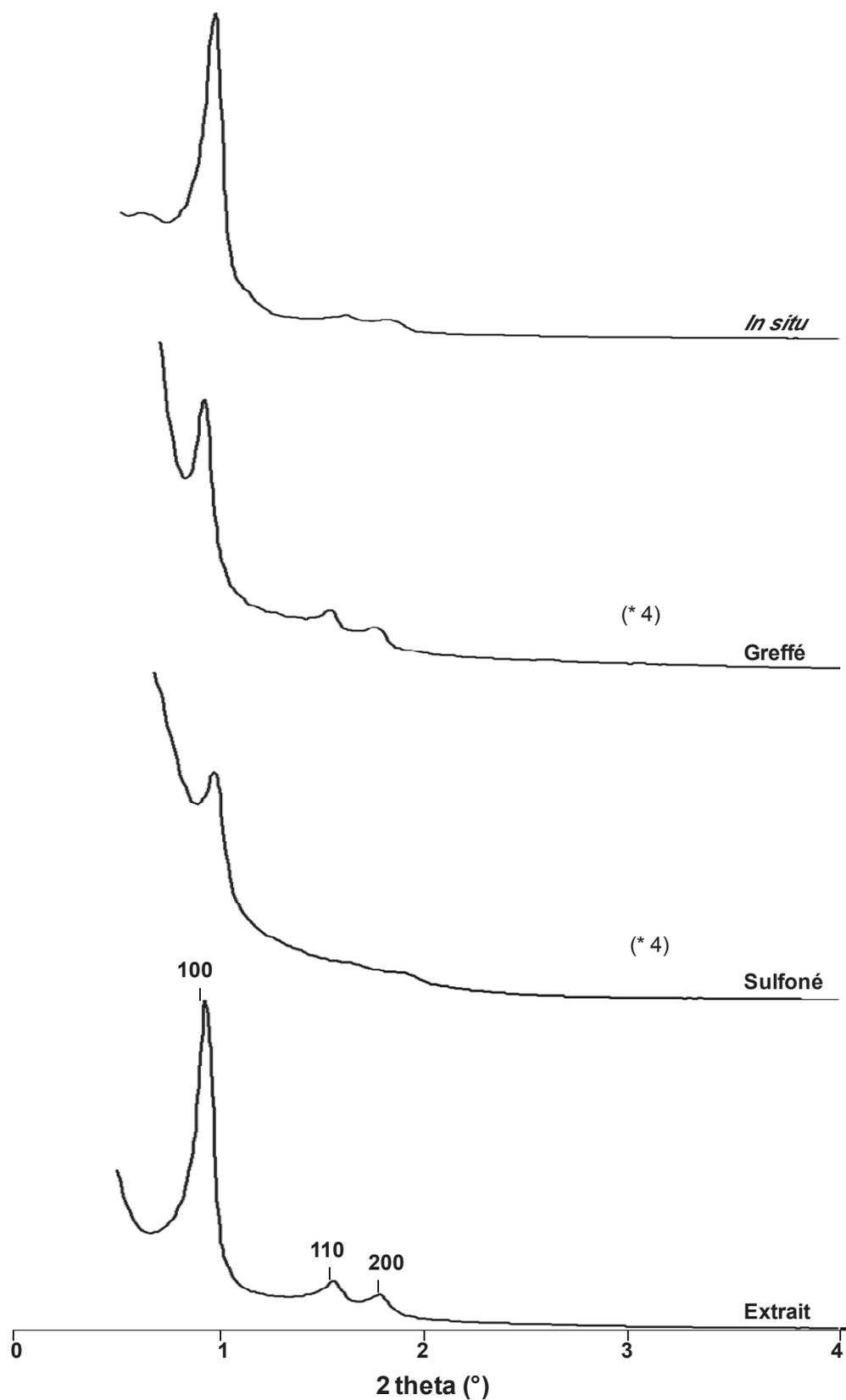


Figure 1 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des Ph-SBA-15 extrait, et Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, greffé et *in situ*.

Les diffractogrammes de diffraction X sont caractéristiques de matériaux de type SBA-15, avec la présence des 3 pics [(100), (110) et (200)] aux bas angles indexables d'un réseau hexagonale 2D (groupe d'espace $P6mm$). Les matériaux synthétisés ont un arrangement hexagonal bien ordonné. L'introduction du groupement mercapto-propyle par la méthode de greffage n'a pas d'influence significative sur l'arrangement hexagonale. La méthode de co-condensation conduit à la formation d'un réseau hexagonal bien organisé. Cependant, le matériau sulfoné par l'acide chlorosulfonique présente un pic correspondant à d_{100} moins intense, et des pics correspondant à d_{110} et d_{200} difficilement observable. Ceci traduit une altération de l'organisation à longue distance.

Par conséquent la sulfonation par l'acide chlorosulfonique a affecté l'organisation de matériau, et conduit aussi à la diminution du paramètre de maille a_{hex} (101 Å) (Tableau 1).

b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K ainsi que la distribution en taille de pores des PMOs SBA-15 sont présentées respectivement sur la Figure 2 et la Figure 3. Les caractéristiques poreuses des matériaux, déduites de ces isothermes et les paramètres de maille déduits des diffractogrammes RX sont rassemblés dans le Tableau 1.

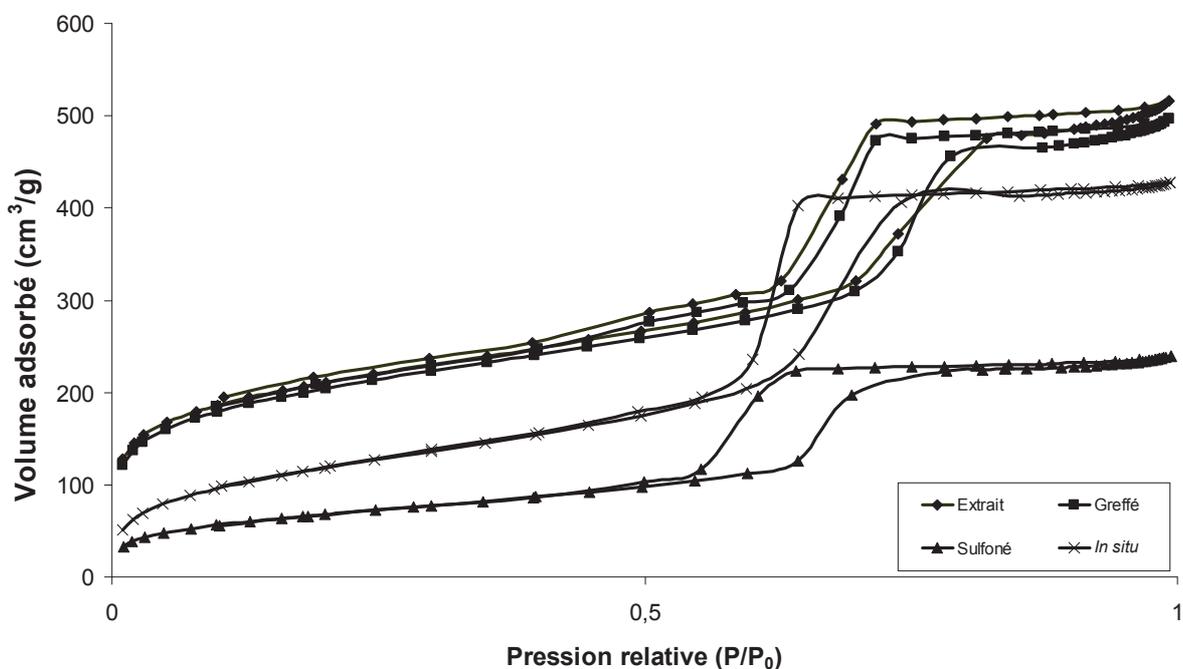


Figure 2 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K des Ph-SBA-15 extrait et Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, greffé et *in situ*.

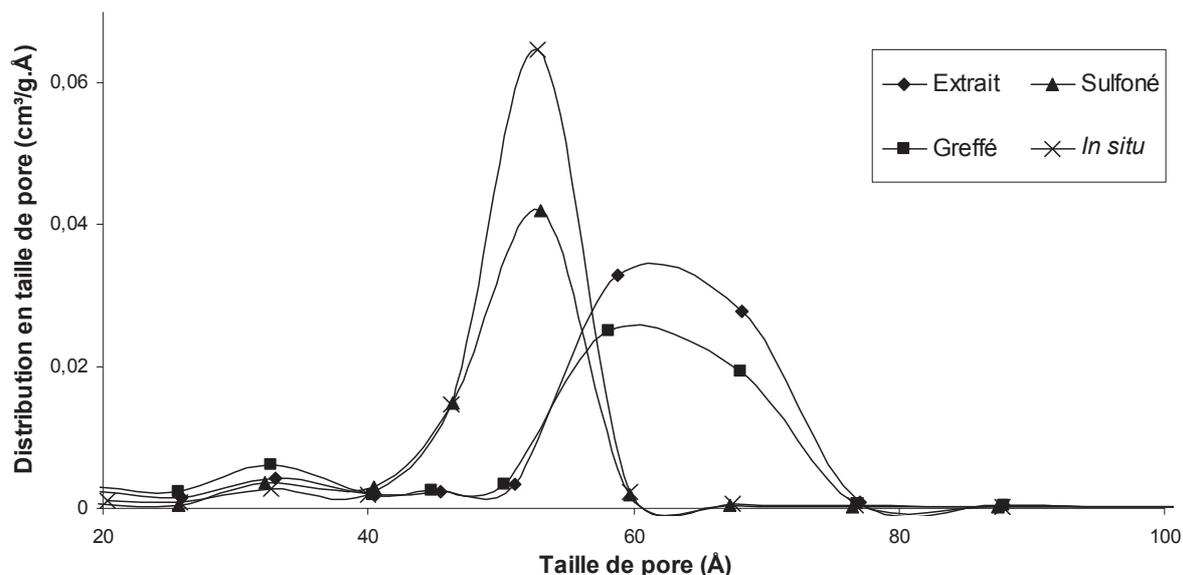


Figure 3 : Distribution BJH en taille de pore, de la branche de désorption, des Ph-SBA-15 extrait et Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, greffé et *in situ*.

Tableau 1 : Caractéristiques principales des matériaux de type SBA-15 : paramètres de maille déduit du diffractogramme de DRX, surfaces spécifiques, volumes poreux, tailles de pores déterminés par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K et % soufre déterminés par analyse chimique.

Echantillons	a ^a (Å)	S _{BET} ^b (m ² /g)	V _p ^c (cm ³ /g)	D _{BdB} ^d (Å)	D _{BJH} ^e (Å)	T ^f (Å)	Soufre (%wt) ^g
Ph-SBA-15 extrait	109	768	0,56	82	53	31	-
Ph-SBA-15-SO ₃ H sulfoné	101	406	0,47	68	49	36	4,2
Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé	108	742	0,58	78	52	34	0,8
Ph-SBA-15-SO ₃ H <i>in situ</i>	104	440	0,62	68	51	43	3,1

^a : Paramètre de maille.

^b : Surface spécifique BET.

^c : Volume poreux total.

^d : Diamètre de pore déterminé par la méthode Broekoff-de Boer (BdB) à partir de la branche de désorption.

^e : Taille de pore mesurée à partir de la branche de désorption de l'isotherme en utilisant la méthode BJH.

^f : Epaisseur des parois ($t = a - 0.95 D_{\text{BdB}}$).

^g: obtenu par analyse élémentaire.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons sont de type IV avec une hystérèse de type H1, caractéristique des matériaux mésoporeux.

L'isotherme du matériau greffé présente une marche similaire à celle du matériau extrait. Ce résultat est confirmé par des caractéristiques structurales similaires, la surface spécifique S_{BET} , le diamètre de pore déterminé par la méthode Broekoff-de Boer D_{BdB} à partir de la branche de désorption et le Volume poreux total V_p sont semblables pour les deux matériaux (Greffé : $S_{\text{BET}} = 742 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{\text{BdB}} = 78 \text{ \AA}$, $V_p = 0,58 \text{ cm}^3/\text{g}$; Extrait : $S_{\text{BET}} = 768 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{\text{BdB}} = 82 \text{ \AA}$, $V_p = 0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$). Cela suggère que le greffage a eu lieu sur la surface extérieure des particules et/ou à l'entrée des pores, et que ce greffage est assez limité pour ne pas perturber la texture du solide, ce qui est en accord avec la faible teneur en soufre mesurée par analyse élémentaire (0,8 %wt).

L'isotherme du matériau sulfoné présente une marche à une pression relative P/P_0 légèrement inférieure à celle du matériau extrait révélant une diminution importante de taille de pore D_{BdB} lors du processus de sulfonation ($D_{\text{BdB}} = 68 \text{ \AA}$), de même la surface spécifique et le volume poreux de matériau sulfoné ($S_{\text{BET}} = 406 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p = 0,47 \text{ cm}^3/\text{g}$) sont inférieurs à ceux du matériau extrait. Cette modification des caractéristiques texturales est en accord avec la perte d'organisation observée par DRX. Cependant, ce matériau possède une quantité beaucoup plus élevée en soufre (4,2 %wt) par rapport au matériau greffé (0,8 %wt).

Le procédé *in situ* conduit à un matériau avec une quantité assez importante de soufre (3,1 %wt) et un large volume poreux ($V_p = 0,62 \text{ cm}^3/\text{g}$). En comparant avec le matériau extrait, ce matériau possède une faible surface spécifique et des pores de taille plus étroite (*in situ* : $S_{\text{BET}} = 440 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{\text{BdB}} = 68 \text{ \AA}$), ces faibles valeurs peuvent être expliquées par la présence de fortes interactions hydrophobes entre les groupes fonctionnels et les tensioactifs. Ces interactions peuvent modifier les arrangements micellaires et cela pourrait expliquer la taille des pores plus petits.

c. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB des PMOs de type SBA-15 sont présentés sur la Figure 4.

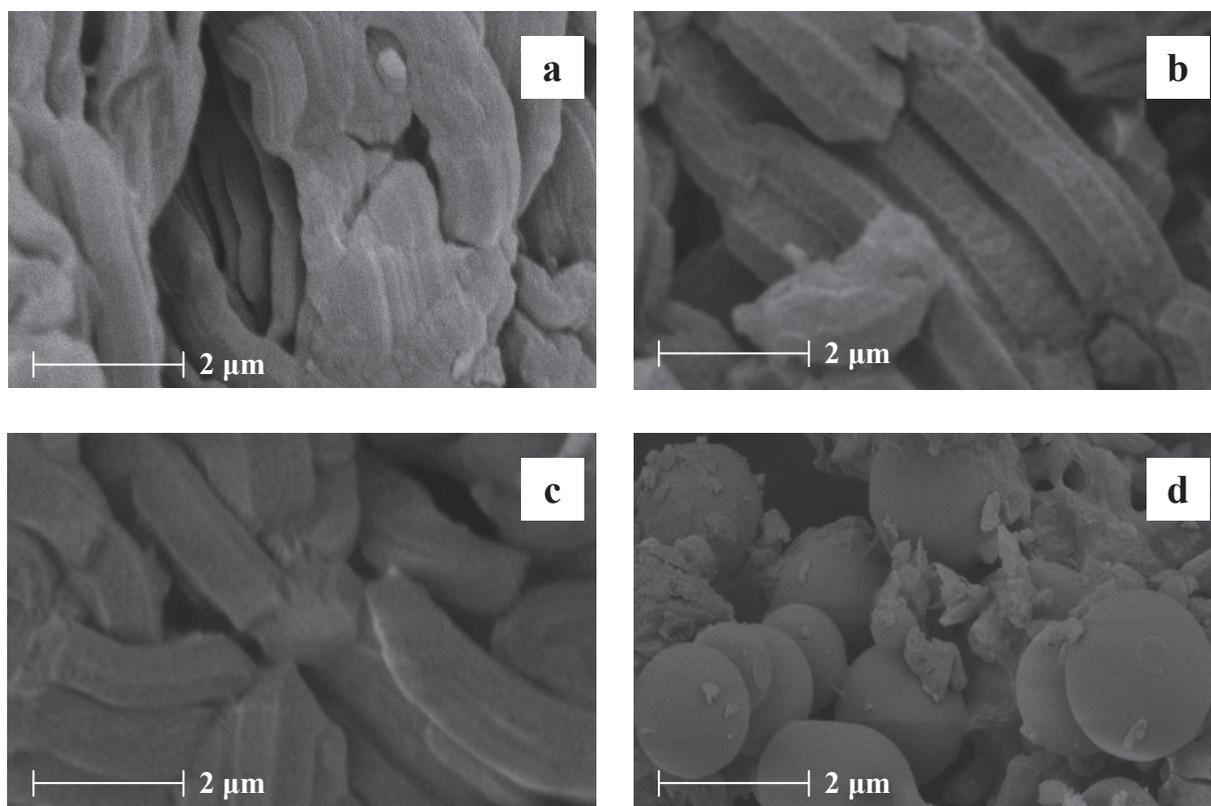


Figure 4 : Clichés MEB des Ph-SBA-15 extrait (a) et Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné (b), greffé (c) et *in situ* (d).

Les matériaux fonctionnalisés post-synthèse (greffé et sulfoné) présentent des agrégats de bâtonnets semblables au matériau parent (extrait). Cependant, le matériau *in situ* est principalement constitué de particules sphériques de diamètre 1 - 2 μm . Cela indique que la présence de MPTMS au cours du processus de synthèse, modifie l'arrangement micellaire et impact la morphologie des particules.

d. Spectroscopie RMN du ¹³C à l'état solide

Les matériaux synthétisés ont été également analysés par RMN du ¹³C à l'état solide en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique, nommée ¹³C CPMAS, dans le but de confirmer la présence du greffon. Les spectres RMN ¹³C CPMAS des Ph-SBA-15 extrait et Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, greffé et *in situ* sont représentés sur la Figure 5.

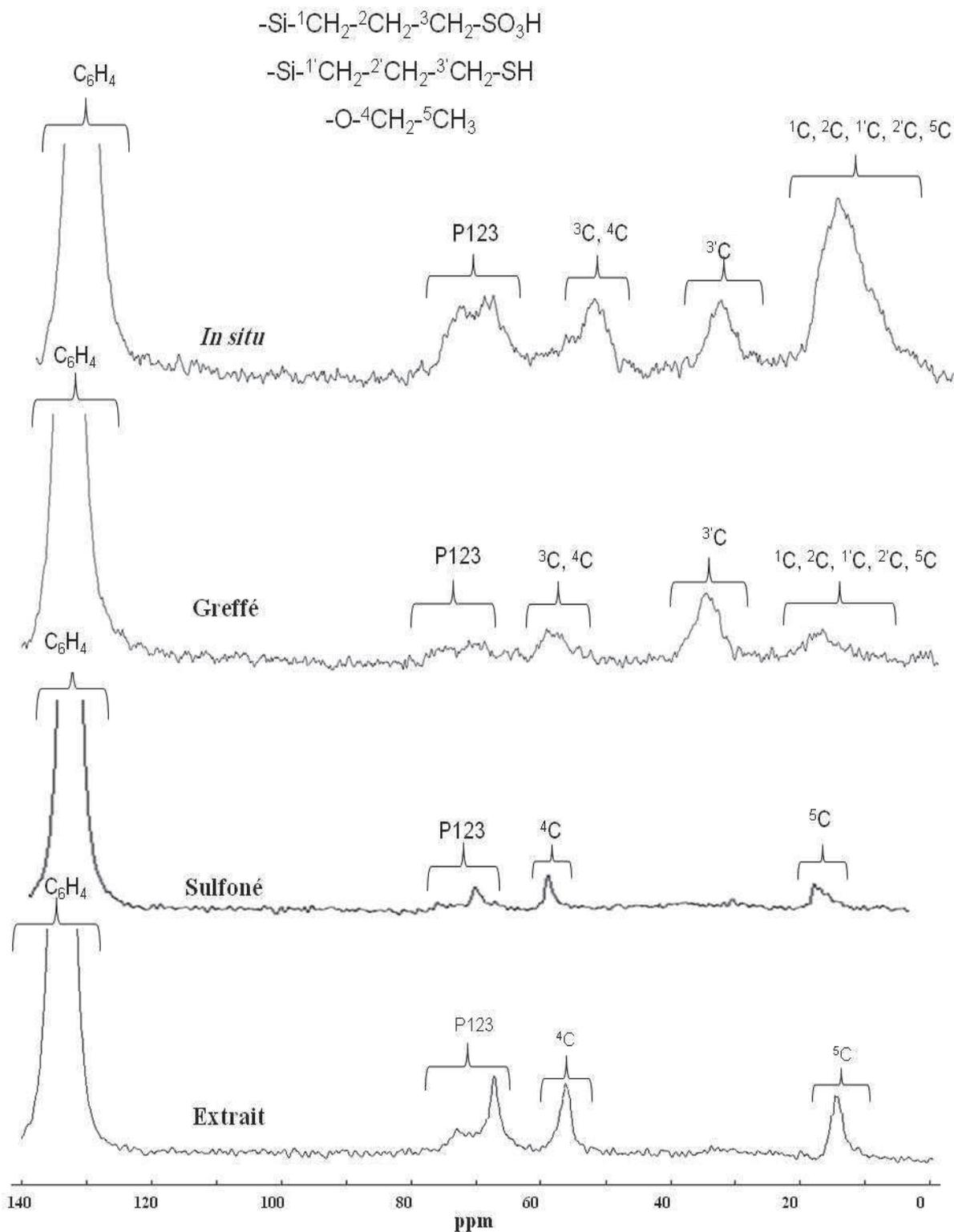


Figure 5 : Spectres RMN ^{13}C CPMAS des matériaux Ph-SBA-15 extrait et Ph-SBA-15- SO_3H sulfoné, greffé et *in situ*.

La résonance la plus intense signalée à 130 ppm correspond aux carbones du groupement phényle $-\text{C}_6\text{H}_4-$, les autres résonances observées à 12-20 (^1C , ^2C) et 55-60 (^3C)

ppm sur les spectres des matériaux greffé et *in situ* sont attribués aux carbones du groupement propyle sulfoné $-\text{Si}-^1\text{CH}_2-^2\text{CH}_2-^3\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$, ce qui confirme la présence et l'intégralité de ces groupements. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été reporté dans la littérature^{2,3}. La résonance à 32-38 ppm est caractéristique du carbone de la chaîne propyle lié au groupement SH et indique la présence de groupes thiols non oxydés ($\text{Si}-^1\text{CH}_2-^2\text{CH}_2-^3\text{CH}_2-\text{SH}$). Le spectre du matériau sulfoné ne présente pas de différence par rapport au matériau initial. Dans la littérature la formation de la liaison $\text{Ph}-\text{SO}_3\text{H}$ a été confirmée par la présence d'une faible résonance à 138-141 ppm^{4,5,6}, mais dans cette région du spectre la résonance des carbones du cycle aromatique est intense et rend difficilement observable toute autre résonance. Cela montre la difficulté de confirmer si la sulfonation avec l'acide chlorosulfonique a lieu réellement sur les groupements phényles. Les spectres de tous les matériaux présentent deux résonances clairement observées à 18 et 48 ppm respectivement attribué aux CH_3 et CH_2 (^4C , ^5C) de groupes éthoxy formés par la réaction de l'éthanol sur les silanols résiduels au cours du processus d'extraction⁷. Egalement, des signaux dus à des traces de P123 résiduelles sont présents⁸ à 70 ppm dans tous les cas.

e. Spectroscopie RMN du ^{29}Si à l'état solide

Les structures des matériaux et la présence du greffon dans les matériaux fonctionnalisés ont été caractérisées par RMN du solide du ^{29}Si . Les spectres RMN du solide du ^{29}Si CPMAS de Ph-SBA-15 extrait et Ph-SBA-15- SO_3H sulfoné, greffé et *in situ* sont représentés sur la Figure 6. Les résultats des décompositions des spectres MAS découplé ^1H de Ph-SBA-15 extrait et Ph-SBA-15- SO_3H sulfoné sont reportés dans le Tableau 2.

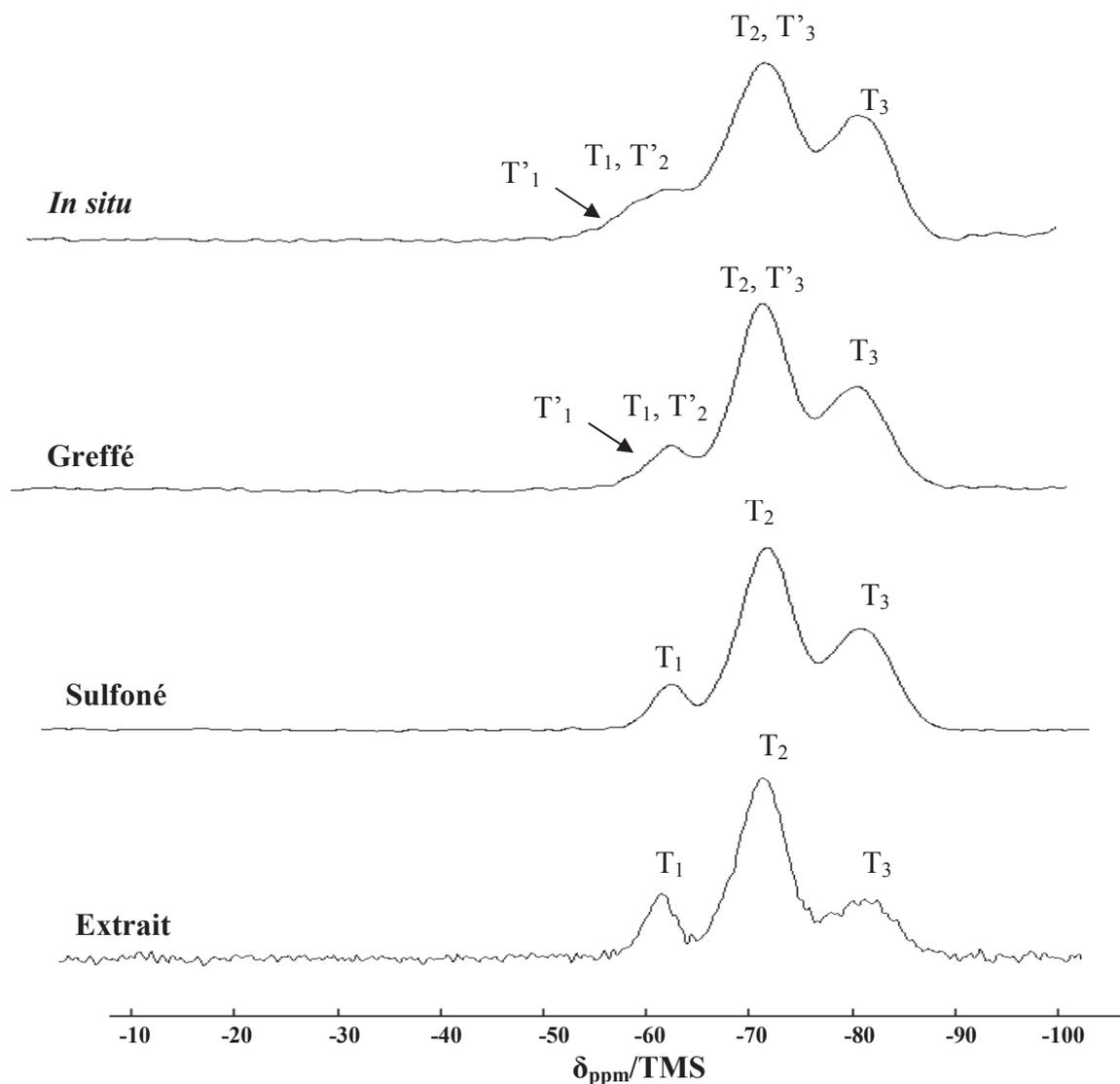


Figure 6 : Spectres RMN solide du ^{29}Si CPMAS des matériaux Ph-SBA-15 extrait et Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, greffé et *in situ*.

Les spectres des matériaux présentent des résonances à -61,1 ; -70,3 et -79,3 ppm pour, respectivement, les unités T₁ [CSi(OH)₂(OSi)], T₂ [CSi(OH)(OSi)₂] et T₃ [CSi(OSi)₃] caractérisant la présence d'organosilane T_n pour le BTEB⁹. L'absence des résonances à des déplacements inférieurs à -90 ppm prouve l'absence d'unité Q donc confirme qu'il n'y a pas eu de coupure des liaisons C-Si¹⁰.

Pour le matériau *in situ* les signaux sont un peu plus larges en raison des résonances supplémentaires qui sont attribuées aux unités T'_n du groupement -O-Si-Propyl-SO₃H qui se superposent aux résonances des T_n de BTEB. La présence de ces résonances T'_n n'est pas clairement observée dans le cas des matériaux greffés, ceci est du principalement au faible

taux de greffage. Les pourcentages des espèces T_n pour les matériaux extraits et sulfonés calculés à partir des spectres MAS découplés ^1H sont reportés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Les pourcentages des espèces T_n et les degrés de condensation ($\text{DC} = \sum n.\%T_n/3$) pour les matériaux Ph-SBA-15 extrait et Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné calculés à partir des spectres MAS découplés ^1H .

Echantillons	T_1 (%)	T_2 (%)	T_3 (%)	DC%
Ph-SBA-15 extrait	19	47	34	72
Ph-SBA-15-SO ₃ H sulfoné	9	61	30	74

Les % T_n sont calculés juste pour les matériaux extraits et sulfonés comme on a un seul type d'espèces T correspondant au BTEB. Pour le matériau Ph-SBA-15 extrait, le rapport T_3/T_2 de 0,72 est comparable à la valeur obtenue par Inagaki et al¹¹ pour la synthèse des Ph-PMOs en milieu acide. L'augmentation du degré de condensation dans le cas du solide sulfoné indique une condensation lors de la sulfonation.

III. Caractérisation des propriétés acides des Ph-SBA-15-SO₃H

La teneur en soufre des matériaux a été obtenue par analyse élémentaire et le titrage des sites acides par adsorption d' NH_3 suivie par calorimétrie couplée à la volumétrie pour obtenir une mesure précise du nombre total de sites acides et de leur force acide via la détermination des enthalpies d'adsorption de NH_3 . Les courbes de calorimétrie montrant l'évolution de la chaleur d'adsorption d'ammoniac à 80°C avec le recouvrement en NH_3 sur les matériaux Ph-SBA-15-SO₃H sont présentées dans la Figure 7.

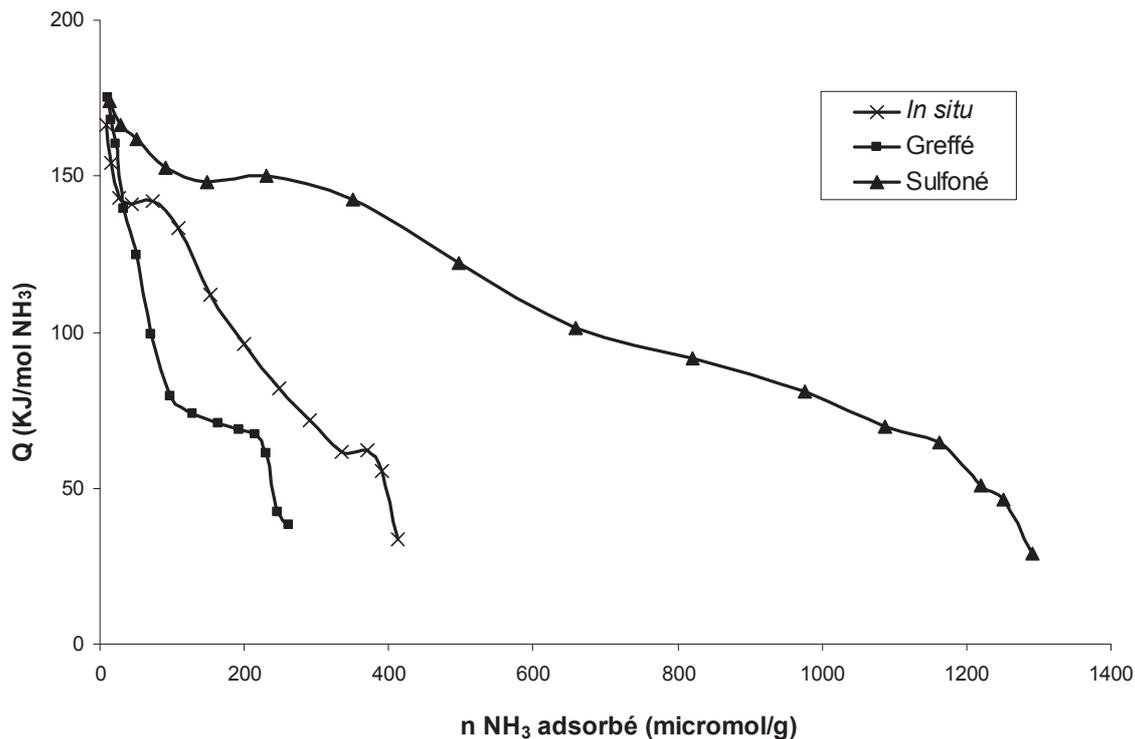
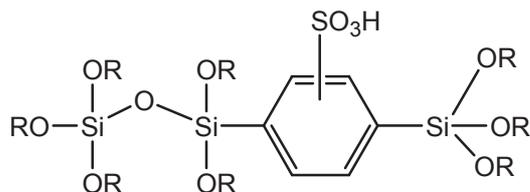


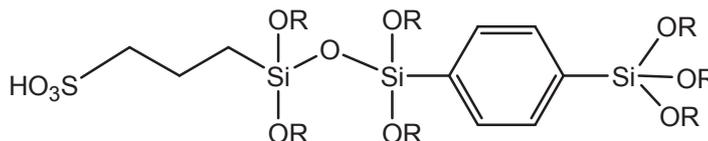
Figure 7 : Chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac de Ph-SBA-15-SO₃H en fonction du recouvrement en NH₃.

Les courbes calorimétriques montrent une diminution progressive de la chaleur différentielle d'adsorption de l'ammoniac avec le recouvrement en NH₃. Ceci est révélateur de l'hétérogénéité de la force des sites. Ces résultats ne sont pas attendus. En effet les sites acides de ces matériaux devraient des sites de force acide homogène en raison à leur structure moléculaire bien définie: un cycle aromatique sulfoné pour le Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné et un groupement propyle sulfoné pour les Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* et greffé (Figure 8).



Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné

R = Si ou C ou H



Ph-SBA-15-SO₃H greffé et *in situ*

Figure 8: Structures moléculaires attendue des Ph-SBA-15-SO₃H.

Le Tableau 3 rassemble les chaleurs moyennes à demi-recouvrement ainsi que le nombre de sites total ($Q_{diff} > 80$ kJ/mol) et le nombre de sites plus forts ($Q_{diff} > 100$ kJ/mol).

Tableau 3 : Caractéristiques acides des Ph-SBA-15-SO₃H: Teneur en soufre, nombre de sites acides et Chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac obtenue par adsorption de NH₃ à 80°C suivie par calorimétrie.

Echantillons	Teneur en soufre ^a (mmol/g)	Q _{diff} NH ₃ ^b (kJ/mol)	Adsorption de NH ₃ suivie par calorimétrie			
			Acidité totale Q _{diff} > 80 kJ/mol		Acidité forte et moyenne Q _{diff} > 100 kJ/mol	
			Quantité total H ⁺ (mmol/g)	Rapport molaire H ⁺ /S	Quantité H ⁺ f,m (mmol/g)	Rapport molaire H ⁺ f,m /S
Ph-SBA-15-SO ₃ H sulfoné	1,31	150	1,09	0,83	0,65	0,49
Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé	0,24	130	~0,1	0,41	0,08	0,33
Ph-SBA-15-SO ₃ H <i>in situ</i>	0,96	130	0,25	0,26	0,16	0,16

^a : obtenue par analyse élémentaire

^b : Chaleur moyenne à mi- recouvrement

La chaleur moyenne d'adsorption de NH_3 à demi-recouvrement en NH_3 a clairement une valeur plus élevée pour le solide obtenu par sulfonation avec ClSO_3H (Ph-SBA-15- SO_3H sulfoné) par rapport aux solides obtenus par la voie $\text{MPTMS}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Ph-SBA-15- SO_3H greffé et *in situ*) (Tableau 3). Le rapport molaire H^+/S a donné des informations sur l'origine des propriétés acides. Lorsque le nombre total de sites acides est pris en compte ($Q_{\text{diff}} \text{NH}_3 > 80$ kJ/mol), pour le rapport molaire H^+/S des valeurs inférieures à l'unité ont été obtenues pour tous les matériaux (Tableau 3). Le rapport molaire H^+/S des sites acides forts et moyens ($Q_{\text{diff}} \text{NH}_3 > 100$ kJ/mol) est inférieur à 0,5 dans tous les cas. Il faut noter que l'acidité de ce type de matériaux n'a été pas évaluée par calorimétrie dans la littérature.

IV. Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des Ph-PMOs- SO_3H

Les matériaux sulfonés ont été appliqués à l'hydrolyse de la cellobiose. Cette réaction, catalysée par des acides de Brønsted, permettra de comparer l'efficacité du mode de sulfonation sur l'activité catalytique des matériaux. De plus, la réaction se déroulant en conditions hydrothermales, cette étude permettra d'évaluer la stabilité de tels matériaux lorsqu'ils sont utilisés dans l'eau à des températures de réactions relativement élevées.

IV.1. Conversion non catalytique de la cellobiose

Dans un premier temps, nous avons étudié la conversion de la cellobiose lors de son traitement hydrothermal en absence de catalyseur hétérogène. Ceci permettra ensuite de différencier l'action des conditions hydrothermales elles-mêmes de l'action des catalyseurs hétérogènes, sur la transformation globale.

Les résultats de la conversion de la cellobiose à différentes températures sur une durée de 2 heures et en absence de catalyseurs solides sont reportés dans le Tableau 4. Nous nous sommes limités à une température de 150°C , qui paraît être une température haute limite, et qui en tout cas est majoritairement rapportée dans la littérature pour ce genre de réaction.

Tableau 4 : Conversion de la cellobiose en absence de catalyseur.

Température (°C)	Taux de conversion cellobiose (%)	Rendement en glucose (%)
95	9	0,2
120	8	0,5
130	12	1
140	10	2
150	17	6

Conditions expérimentales : 20 ml H₂O, 0,2 g cellobiose, 10 bars He, 2 heures.

De faibles conversions sont obtenues avec des rendements en glucose très limités. Même à une température de 150°C, une conversion de moins de 20% est obtenue avec un rendement en glucose limité à 6%. Cette base d'étude est intéressante car il apparaît que l'effet unique des conditions (en particulier la température) ne permet pas une forte réactivité de la cellobiose, et donc elle permettra véritablement d'évaluer les performances des catalyseurs.

IV.2. Influence de types de catalyseurs sur la conversion de la cellobiose

Initialement, l'ensemble des tests catalytiques a été réalisé à 150°C, durant 2h sous 10 bars He. Les résultats de conversion de cellobiose pour l'ensemble des catalyseurs Ph-SBA-15-SO₃H sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Conversion de la cellobiose en présence des Ph-SBA-15-SO₃H.

Catalyseur	Taux de conversion cellobiose (%)	Rendement en glucose (%)	Sélectivité
Ph-SBA-15-SO ₃ H sulfoné	64	52	81
Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé	24	8	33
Ph-SBA-15-SO ₃ H <i>in situ</i>	33	13	39

Conditions expérimentales : 0,2 g cellobiose, 0,02 g catalyseur, 20 ml H₂O, 10 bars He, 150°C, 2h.

Dans ces conditions, le Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné obtenu par la sulfonation directe avec l'acide chlorosulfonique, a donné la meilleure conversion, rendement et sélectivité. Après 2 heures de réaction une conversion de 64% et une sélectivité de 81% ont été atteintes.

En ce qui concerne les autres catalyseurs, le matériau *in situ* a été plus efficace que le matériau greffé, avec lequel, la conversion atteinte, 24%, n'est que légèrement supérieure à celle obtenue en absence de catalyseur.

La supériorité de matériau sulfoné n'est pas surprenante si l'on tient compte de son caractère acide plus prononcé que les autres catalyseurs en terme de nombre et force des sites acides. En effet, les réactions catalytiques ont été réalisées à masse constante de catalyseur et pas à quantité égale de sites acides.

Néanmoins, nous pouvons donc dire que les matériaux sulfonés et *in situ* apportent une réelle plus value par rapport à la transformation non catalytique, cette activité catalytique élevée a été déjà mentionnée dans la littérature soit dans la réaction d'hydrolyse du sucrose¹² soit dans les réactions d'estérification^{13,14}. Particulièrement, le matériau sulfoné donne une conversion élevée tout en gardant une sélectivité remarquable supérieure à 80%.

IV.3. Influence du temps de la réaction sur la conversion de la cellobiose

Afin d'essayer d'obtenir des conversions supérieures, nous avons poursuivi la réaction pendant 4 heures. La Figure 9 présente les résultats de conversion de la cellobiose et de rendement en glucose pour l'ensemble des catalyseurs après 2h ou 4h de réaction.

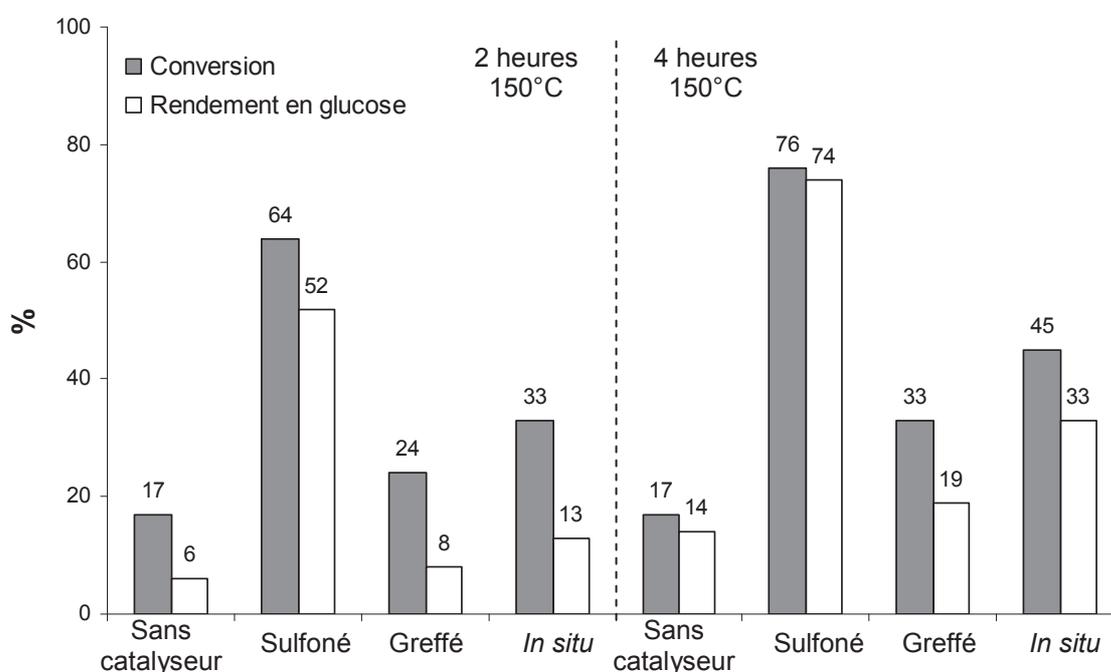


Figure 9 : Conversion de la cellobiose et rendement en glucose pour les différents catalyseurs. 0,2 g cellobiose, 0,02 g catalyseur, 20 ml H₂O, 10 bars He, 150°C.

Nous notons qu'il n'y a pas une forte augmentation de conversion et rendement entre 2 et 4 heures de réaction.

D'une manière générale, il semble que les sélectivités sont améliorées en augmentant le temps de réaction, ce qui reste difficilement explicable. Par exemple, en utilisant le matériau sulfoné, un rendement de 74% de glucose a été obtenu pour une conversion de 76% après 4 heures, avec une excellente sélectivité de 97%. En effet, nous aurions tendance à penser que des temps de réaction plus longs induiraient la formation de produits de dégradation du glucose formé. Mais ici cela ne paraît pas être le cas et le glucose semble stable dans ces conditions, même en présence d'un catalyseur acide. Cette augmentation de la sélectivité en glucose pourrait alors correspondre à la transformation d'un intermédiaire non identifié puisque qu'à plus faible temps de réaction, on constate un manque systématique au bilan matière.

IV.4. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs

Un des verrous présent lors de réactions se déroulant en milieu aqueux concerne la stabilité (ou plutôt l'instabilité) du catalyseur en milieu hydrothermal. Une bonne stabilité hydrothermale ainsi que des propriétés catalytiques maintenues sont primordiales.

Ici, nous avons donc voulu étudier la stabilité des matériaux sulfonés lors de cette réaction de conversion de cellobiose.

Pour cela, nous avons déterminé la quantité de soufre qui est passée dans la phase liquide (lixiviée) issue du catalyseur solide.

Les teneurs en soufre sont obtenues par analyse élémentaire de la solution après filtration de catalyseur solide. Les valeurs obtenues sont comparées à la quantité de soufre contenue dans le catalyseur solide avant réaction pour déterminer le taux de lixiviation de soufre dans la solution. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Lixiviation de soufre après une réaction à 150°C de 4 heures.

Catalyseur	Soufre (%wt) ^a	Concentration théorique de soufre (mg/L) ^b	Concentration de soufre après réaction (mg/L) ^c	Lixiviation de soufre (%)
Ph-SBA-15-SO ₃ H sulfoné	4,2	44	45	100
Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé	0,8	7,6	5,7	75
Ph-SBA-15-SO ₃ H <i>in situ</i>	3,1	37	19	52

^a : obtenue par analyse élémentaire de matériau solide.

^b : calculé à partir de % massique de soufre dans le solide en supposant une lixiviation totale de soufre dans la solution.

^c : obtenue par analyse élémentaire du liquide filtré après réaction.

Une lixiviation importante de soufre est observée pour tous les catalyseurs, le matériau sulfoné étant le moins stable avec une perte impressionnante de 100% de soufre. Le matériau *in situ* est le plus stable en conservant la moitié de la quantité de soufre sur le solide.

D'après ces résultats, il semble donc que la réaction d'hydrolyse de la cellobiose soit réalisée par des espèces acides présentes dans la solution issues de la lixiviation du soufre, ce qui explique le résultat catalytique remarquable de Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné en particulier.

Cela confirme que l'hydrolyse de la cellobiose à 150°C se fait par un processus homogène par des espèces issues de la lixiviation de soufre et peut expliquer la plus faible performance des deux autres types de catalyseurs, ayant certes des groupes acides plus stables mais ne donnant finalement pas de très bons résultats pour l'hydrolyse de la cellobiose. La lixiviation de soufre a été déjà mentionnée dans la littérature¹⁴, mais le pourcentage de lixiviation n'a été jamais étudié. L'étude effectuée par Dhepe et al¹² a montré la stabilité de ce type de catalyseur dans la réaction d'hydrolyse, dans cette étude l'hydrolyse a été faite à une température plus basse (80°C - 130°C), pour cela nous avons essayé de minimiser la température appliquée à l'hydrolyse de la cellobiose.

IV.5. Influence de la température de la réaction sur la stabilité des catalyseurs

Afin d'essayer de minimiser la lixiviation de soufre avec Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, nous avons décidé d'étudier l'activité de ce catalyseur à plus basse température. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Lixiviation de soufre avec Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné à différentes températures (2 heures).

Température (°C)	Taux de conversion cellobiose (%)	Rendement en glucose (%)	Lixiviation de soufre (%)
150	64	52	100
140	30	27	98
130	32	12	84
120	27	3	95

Les résultats montrent que la diminution de la température conduit rapidement à une perte de conversion et de rendement tout en gardant un niveau élevé de lixiviation de soufre. Ce qui indique que les sites acides de ce matériau ne sont pas stables dans l'eau même à une température plus faible telle que 120°C. Cela prouve également qu'une température inférieure à 150°C ne donne pas une conversion significative même en présence d'une quantité élevée d'acide solubilisé. L'instabilité du matériau sulfoné directement avec l'acide chlorosulfonique en phase aqueuse pose la question sur le mécanisme et les sites réels de sulfonation. Inagaki et al¹⁵ ont annoncé que les cycles benzène et les silices des matériaux peuvent être sulfonés.

La Figure 10 présente le voie possible de sulfonation et nous ne pouvons pas certifier quel type de liaison est formé préférentiellement au cours de cette sulfonation.

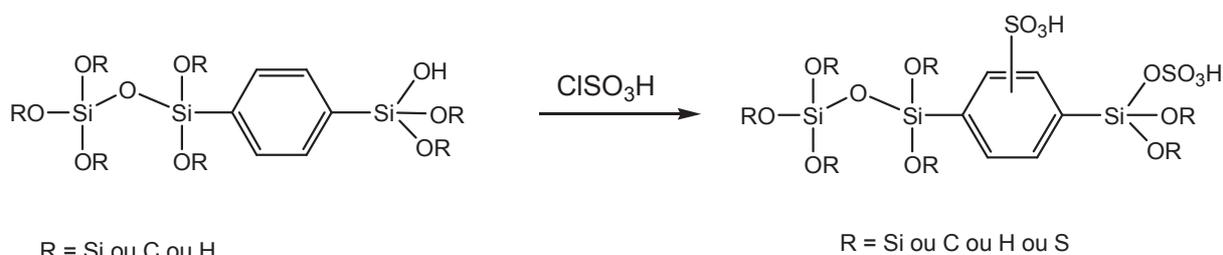


Figure 10 : Processus possible de la sulfonation de Ph-SBA-15 par l'acide chlorosulfonique.

Néanmoins, la formation des liaisons Si-O-SO₃H à partir de silanols résiduels semble être préférée en raison de la plus grande réactivité de ces derniers par rapport à celles des cycles aromatiques. Dans tous les cas, ces espèces ne seraient pas stables et vont rapidement s'hydrolyser en conditions hydrothermales pour libérer de l'acide sulfurique, responsable alors de la conversion de cellobiose observée.

IV.6. Etude de la recyclabilité des catalyseurs

Nous avons vu précédemment que la fonction sulfonique des matériaux *in situ* et greffé est apparemment plus stable que pour le matériau sulfoné par l'acide chlorosulfonique.

Nous avons étudié si un recyclage de ces deux matériaux est possible afin de déterminer si la quantité de soufre restante sur le solide présente une activité dans l'hydrolyse de la cellobiose.

Pour cette étude, les solides ont été initialement lavés à l'eau (150°C, 1 h) pour supprimer les espèces instables de soufre^{12,16}. Puis, après un premier cycle catalytique, les solides ont été filtrés, séchés et réutilisés. Les résultats sont présentés dans la Figure 11.

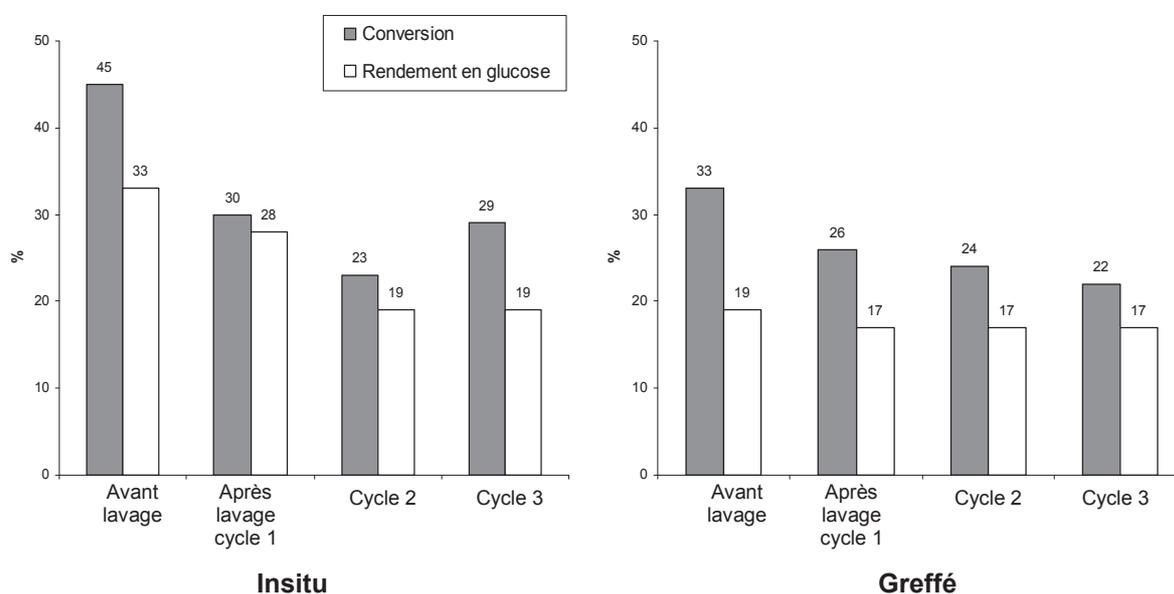


Figure 11 : Conversion de cellobiose et rendement en glucose avec Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* et greffé. 0,2 g cellobiose, 0,02 g catalyseur, 20 ml H₂O, 10 bars He, 150°C, 4 h.

Nous notons un comportement différent pour les deux catalyseurs. Pour le matériau *in situ*, une diminution de la conversion et de rendement est observée après le lavage et le premier cycle. Ensuite, l'activité est maintenue pour les cycles 2 et 3. Pour le matériau greffé, une activité très semblable est obtenue pour les cycles successifs. Les performances des deux matériaux lavés sont meilleures que celle obtenue en absence de catalyseur à 150°C durant 4 heures (Figure 9). A l'évidence, les espèces soufre encore présentes sur le solide après lavage, ont une faible acidité et/ou sont en quantité limitée pour réaliser efficacement cette réaction. Néanmoins, même si les matériaux lavés donnent une activité modérée, il apparaît que les espèces soufre restantes sont suffisamment stables pour permettre le recyclage des catalyseurs. Pour étudier la cause de la diminution des performances catalytiques, les solides usagés ont été étudiés par calorimétrie d'adsorption d'ammoniac et RMN ¹³C.

a. Calorimétrie d'adsorption d'ammoniac des matériaux lavés

Les courbes calorimétriques d'adsorption d'ammoniac à 353 K de Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* avant et après lavage sont représentées dans la Figure 12.

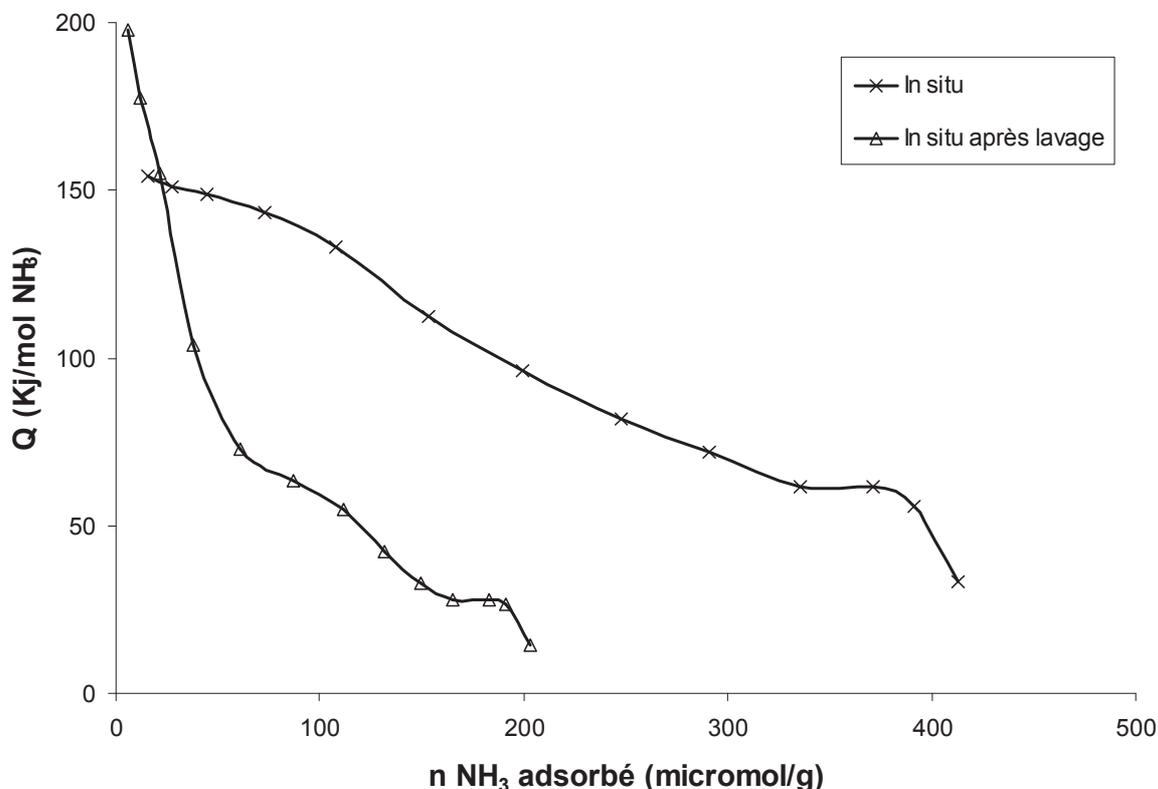


Figure 12 : Chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac de Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* avant et après lavage, en fonction du recouvrement en NH₃.

Celles-ci montrent effectivement un changement important au niveau des sites acides du matériau. Ainsi, après un premier usage, les sites acides résiduels sont, comme attendu, présents en plus faible quantité mais de plus présentent une bien plus faible force acide, correspondant, pour la majorité, à une chaleur d'adsorption inférieure à 80 kJ/mol.

b. Spectroscopie RMN du ¹³C à l'état solide des matériaux lavés.

Pour déterminer si une modification structurale du solide s'est produite lors des traitements en conditions hydrothermales, nous avons étudié par RMN du solide ¹³C les matériaux récupérés en fin de traitement.

Les spectres RMN ¹³C CPMAS de Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* et greffé lavés sont présentés sur la Figure 13.

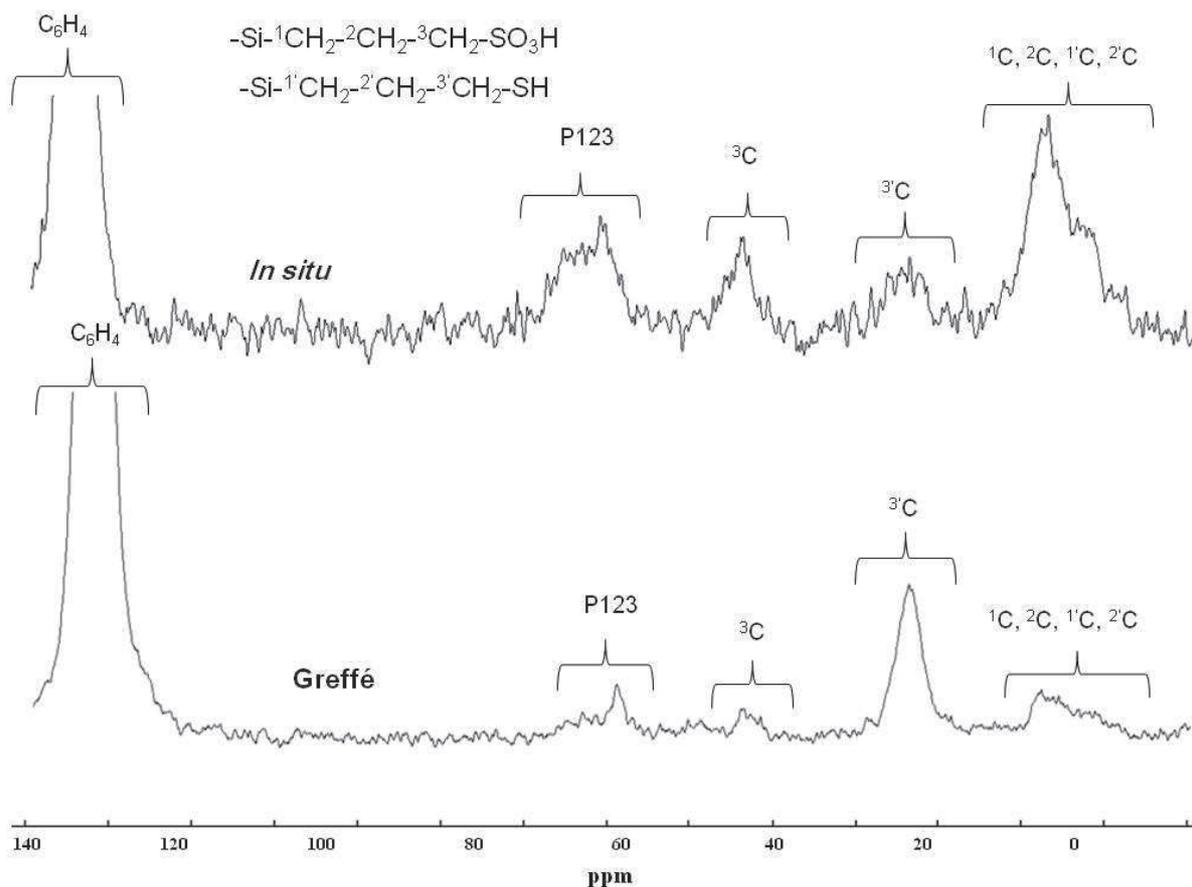


Figure 13 : Spectres RMN ^1H - ^{13}C CPMAS des Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* et greffé après lavage.

Celle-ci montre que les spectres RMN ^{13}C CP-MAS des matériaux lavés sont proches de ceux correspondant aux matériaux de départ (Figure 5). Tous les signaux initiaux sont présents, ce qui indique la présence de liaisons Si-(CH₂)₃-SO₃H et Si-(CH₂)₃-SH sur les matériaux. Cependant, les signaux correspondants sont peu homogènes et moins intense. Cela peut indiquer la coupure de la liaison C-Si. Toutefois, la faible résolution des résonances est due à la faible quantité des groupes organiques correspondants et du fait que la technique CP-MAS ne permette pas de détecter la présence de Si-(CH₂)₃-OH (résonance attendue à environ 65 à 70 ppm pour les CH₂-OH) ou Si-(CH₂)₂-CH₃ (résonance des trois carbones attendues dans la zone de 14 à 20 ppm), groupes obtenues après la coupure de la liaison C-S. La représentation schématique des voies possibles de la lixiviation du soufre à partir des Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* et greffé est présentée dans la Figure 14.

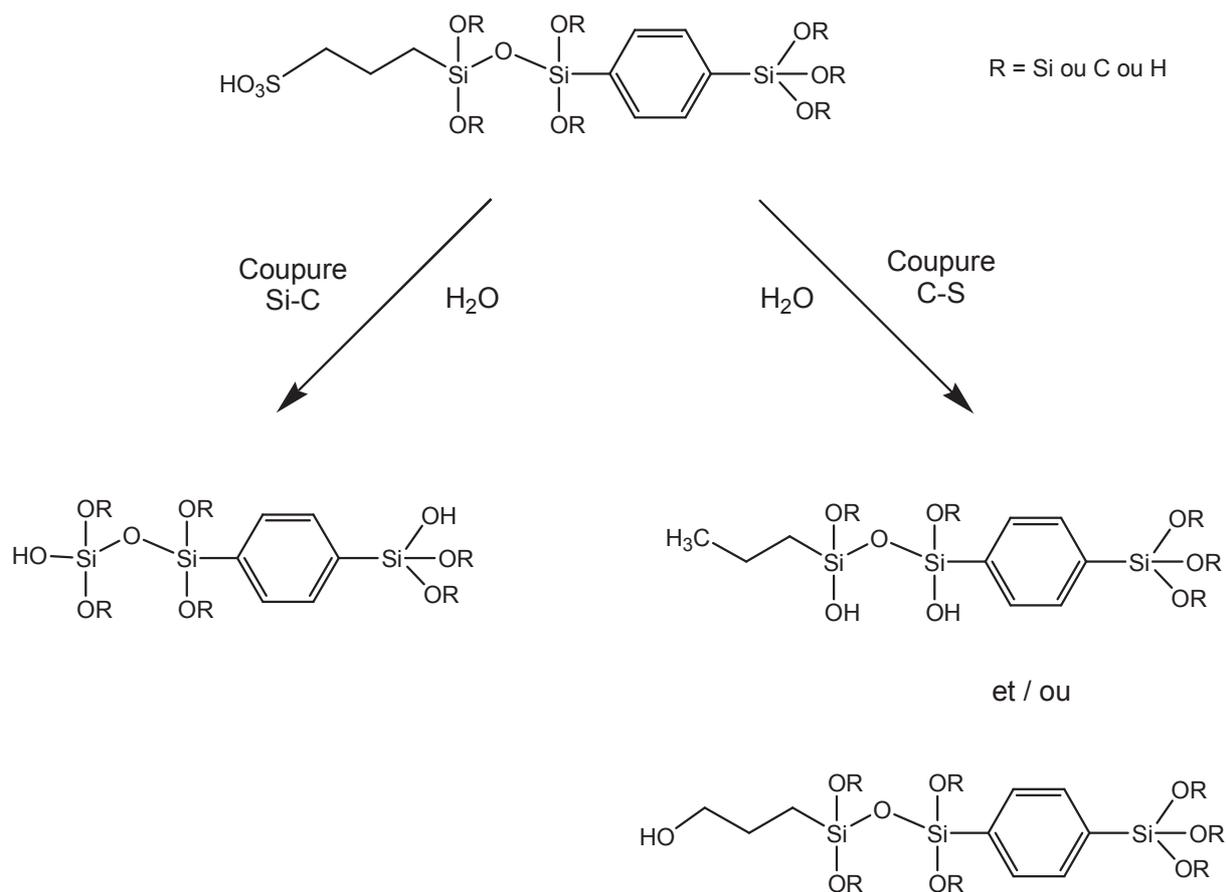


Figure 14 : Représentation schématique des voies possibles de la lixiviation du soufre à partir des Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* et greffé.

Par conséquent, il est possible que le soufre soit lixivié seul dans le milieu réactionnel en laissant le bras propyle attaché au matériau. Pour confirmer cette voie de lixiviation de soufre, nous avons mesuré la quantité de carbone organique total (COT) présent dans la phase liquide des matériaux lavés.

c. Mesure du carbone organique total (COT) dans la phase liquide

La quantité totale de carbone organique dans la phase liquide des matériaux lavés a été mesurée. Les résultats obtenus dans le cas des Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* et greffé lavés à 150°C pendant 1 heure sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Quantité de carbone présent dans la phase liquide après lavage des matériaux à 150°C (1 heure).

Catalyseur	Carbone (%wt) ^a	Concentration théorique de carbone (g/L) ^b	COT (g/L) ^c	Lixiviation de carbone (%)	Lixiviation de soufre (%)
Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé	35	0,41	0,05	12	37
Ph-SBA-15-SO ₃ H <i>in situ</i>	26	0,32	0,02	6	22

^a : obtenue par analyse élémentaire du matériau solide.

^b : calculé à partir de % massique de carbone dans le solide en supposant une lixiviation totale de carbone dans la solution.

^c : obtenue par mesure du carbone organique total (COT) dans la phase liquide.

Nous pouvons noter que la quantité de carbone lixiviée est bien moindre comparativement à celle de soufre lixivié, ce qui viendrait étayer l'hypothèse ci-dessus d'une lixiviation préférentielle du soufre (coupure C-S) et d'une relative stabilité du substituant carboné attaché au support.

Concernant le devenir du groupement restant lié au support, il est difficile de trancher entre les deux propositions de la Figure 14, qui de plus ne sont pas forcément les deux seules possibles.

Néanmoins, nous avons réalisé une expérience qui a consisté à traiter de l'acide propyl sulfonique CH₃-CH₂-CH₂-SO₃H dans les mêmes conditions utilisées pour l'hydrolyse de la cellobiose (eau, 150 °C, 4 heures). L'analyse par chromatographies liquide et gazeuse du mélange réactionnel obtenu en fin de réaction a montré l'absence de CH₃-CH₂-CH₂-OH. Ceci laisse à penser que la formation de la fonction alcool n'est pas privilégiée lors de la coupure de la liaison C-S.

V. Déshydratation de l'isopropanol (IPA)

Les matériaux Ph-SBA-15-SO₃H ont montré une faible stabilité dans un milieu aqueux. Dans le but de comparer la stabilité de ces catalyseurs dans un autre milieu réactionnel, nous avons choisi la réaction de déshydratation de l'isopropanol (IPA) comme une réaction modèle en phase gazeuse. Cette réaction a été déjà étudiée à l'IRCELYON^{17,18}. Cette réaction est un test classique d'évaluation des propriétés acido-basiques des catalyseurs. En effet, les produits de réaction obtenus dépendent de la nature du site catalytique: la

formation de propène et de l'éther diisopropylique (DIPE) se fait par déshydratation sur des sites acides; la formation d'acétone est promue par déshydrogénation sur les sites basiques. Dans notre étude, la déshydratation d'IPA est effectuée dans des conditions standards de 120°C, sous flux d'IPA dilué dans de l'azote dans des conditions expérimentales choisies pour obtenir des conversions initiales entre 10 et 60%. Les Ph-SBA-15-SO₃H présentent des activités très différentes dépendant de la méthode de sulfonation appliquée. Les matériaux ayant un groupement propyle sulfoné présentent une activité nettement plus faible que le matériau sulfoné par l'acide chlorosulfonique. La Figure 15 montre la vitesse de déshydratation de l'IPA en fonction du temps obtenue avec les Ph-SBA-15-SO₃H greffé et *in situ*.

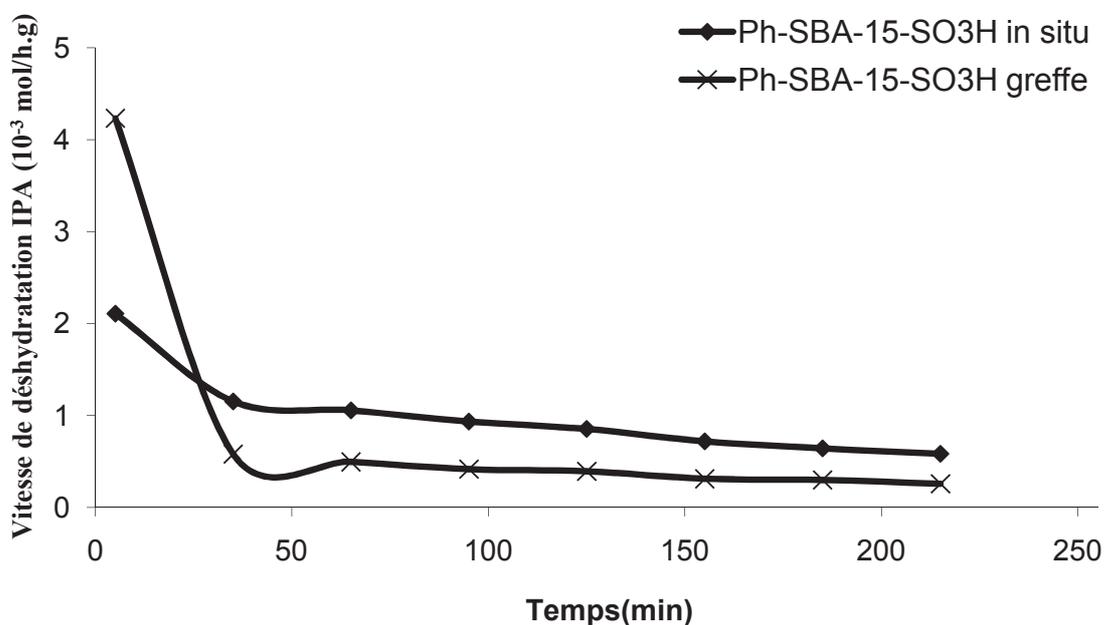


Figure 15 : Vitesse de déshydratation d'IPA en fonction de temps de fonctionnement sur les Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* et greffé.

Conditions: T_{réaction}=120°C, P_{IPA}= 8,7 torrs dilué dans N₂, débit total=2 l/h, m_{cata}= 100mg

Le matériau greffé montre une désactivation initiale très rapide puis une faible activité résiduelle aux temps de réaction plus longs. Le matériau *in situ* est initialement moins actif mais la désactivation initiale est moins prononcée ; la vitesse de déshydratation diminue lentement avec le temps. Les résultats de la déshydratation de l'IPA avec le matériau sulfoné sont présentés dans la Figure 16.

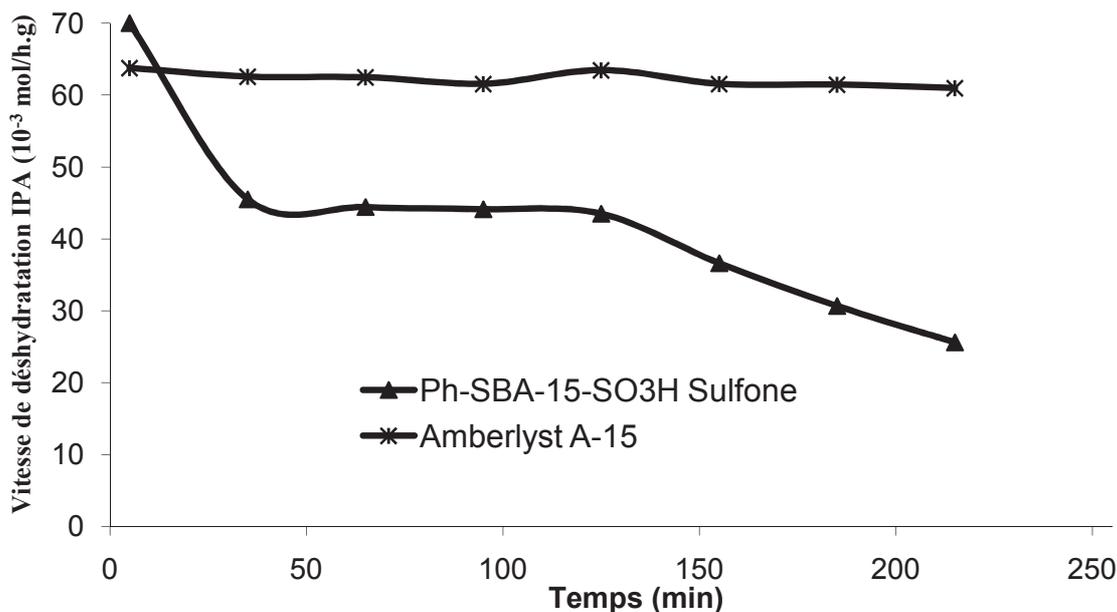


Figure 16: Vitesse de déshydratation d'IPA en fonction de temps de fonctionnement sur les Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné et amberlyst A-15.

Conditions: $T_{\text{réaction}}=120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{IPA}}= 8,7$ torrs dilué dans N₂, débit total=5 l/h, $m_{\text{cata}}= 20\text{mg}$

Dans le cas de Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, la vitesse de déshydratation de l'IPA est dix fois supérieure à celle des autres catalyseurs. Mais, de même, une désactivation de catalyseur apparaît avec le temps. A noter que le niveau d'activité de Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné est comparable à celui du catalyseur de référence, Amberlyst 15. Cependant, ce dernier est plus stable avec le temps. Les activités initiales des catalyseurs ainsi que les TOF (turnover frequency, soit vitesse de réaction initiale par site acide) sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Activités initiales de conversion de l'IPA en présence des Ph-SBA-15-SO₃H et l'Amberlyst-15

Catalyseur	Quantité totale des sites acides (mmol/g) ^a	$V_{\text{disp}} \text{ IPA (mmol IPA/h.g)}^{\text{b}}$	TOF (h ⁻¹) ^c
Ph-SBA-15-SO ₃ H sulfoné	1,09	70	64
Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé	0,1	4,4	44
Ph-SBA-15-SO ₃ H <i>in situ</i>	0,25	2,2	8,8
Amberlyst-15	4,70*	55	12

- ^a : Obtenue par l'adsorption de NH₃ suivie par calorimétrie.
- ^b : Vitesse initiale de déshydratation de l'IPA.
- ^c : Vitesse de réaction par site, calculée à partir des activités initiales et du nombre total de sites acides mesuré par calorimétrie d'adsorption d'NH₃.
- *: Capacité d'échange de l'Amberlyst-15 (Rhom et Haas).

En se basant sur l'activité initiale par site actif de catalyseur (TOF), le classement suivant est observé: Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné > Ph-SBA-15-SO₃H greffé >> Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* ~ Amberlyst-1. L'écart observé entre le PMOs sulfoné et l'Amberlyst-15 semble rendre compte sur la forte densité protonique de la résine. A noter que ce résultat n'est pas celui attendu. La structure moléculaire des sites acides de Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, devrait être un cycle aromatique sulfoné, similaire à celle de l'Amberlyst-15. Cette différence en terme de TOF pourrait être due à des polarités superficielles différentes de ces deux types de catalyseurs acides. Cependant, l'ensemble des discussions précédentes semble indiquer la présence de sites acides de nature différente sur Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, en accord avec les courbes calorimétriques. Pour Ph-SBA-15-SO₃H greffé et Ph-SBA-15-SO₃H *in situ*, contenant des groupements propyles sulfonés, les valeurs des TOF sont d'un ordre de grandeur inférieur. Les résultats semblent logiques, en prenant compte la densité électronique plus élevée de la fonction SO₃⁻ portée par le groupement propyle par rapport à celle du noyau aromatique conduisant à une plus faible acidité intrinsèque.

Dans le cas de la phase gazeuse, la désactivation peut être causée par l'empoisonnement des sites acides et/ou par une modification structurale de ces sites. Pour mieux comprendre le processus de désactivation observé avec tous les catalyseurs évalués, des analyses XPS ont été réalisées sur les matériaux neufs et usagés après réaction et comparées à l'amberlyst-15. Les compositions atomiques superficielles des Ph-SBA-15-SO₃H neufs et après déshydratation sont rapportées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Les compositions atomiques superficielles des Ph-SBA-15-SO₃H neufs et après déshydratation, obtenues par XPS.

Echantillons		S (%at)	Sulfates (%at)	O (%at)	Si (%at)	C (%at)
Ph-SBA-15-SO ₃ H sulfoné	Initial	3,3	3,3	30,2	15,2	50,6
	Après déshydratation	2,3	2,2	32,4	15,8	48,8
Ph-SBA-15-SO ₃ H greffé	Initial	0,4	0,3	26,3	17,3	55,8
	Après déshydratation	0,5	0,4	28,1	15,3	55,5
Ph-SBA-15-SO ₃ H <i>in situ</i>	Initial	1,9	1,7	27,8	15,2	54,5
	Après déshydratation	1,8	1,7	27,4	15,7	54,6

La teneur superficielle en soufre est globalement en accord avec les pourcentages massiques, à l'exception de Ph-SBA-15-SO₃H *in situ* où les espèces sulfurées ont été introduites lors de la synthèse du solide et non pas via un post-traitement. Ainsi, certains atomes de soufre peuvent être piégés dans le matériau. Les pics S2p de Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné et de l'Amberlyst-15 sont comparés dans la Figure 17.

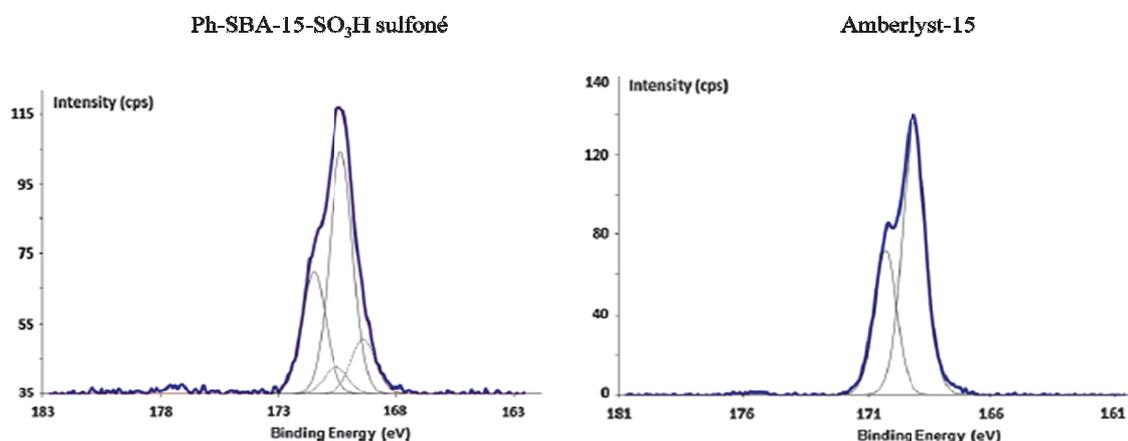


Figure 17: Pics S2p de Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné et de l'Amberlyst-15

Le pic S2p de l'amberlyst-15 montre deux signaux distincts correspondant aux niveaux S2p_{3/2} et S2p_{1/2}, l'énergie de liaison de S2p_{3/2} mesurée à 168,9 eV correspond aux groupements aromatiques sulfonés. Le pic S2p_{3/2} de Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné est observé à une énergie de liaison plus élevée et montre deux composantes. La composante principale est observée à 170,1 eV et la composante mineure à une énergie de liaison inférieure proche de celle mesurée sur l'Amberlyst-15. Cela indique la présence d'espèces S distinctes d'un

groupement aromatique sulfoné, et peut confirmer l'hypothèse du processus de sulfonation déjà proposés dans la Figure 10 (la présence de silanols sulfonés). Les pics S2p des Ph-SBA-15-SO₃H initiaux et après déshydratation d'IPA sont présentés sur la Figure 18.

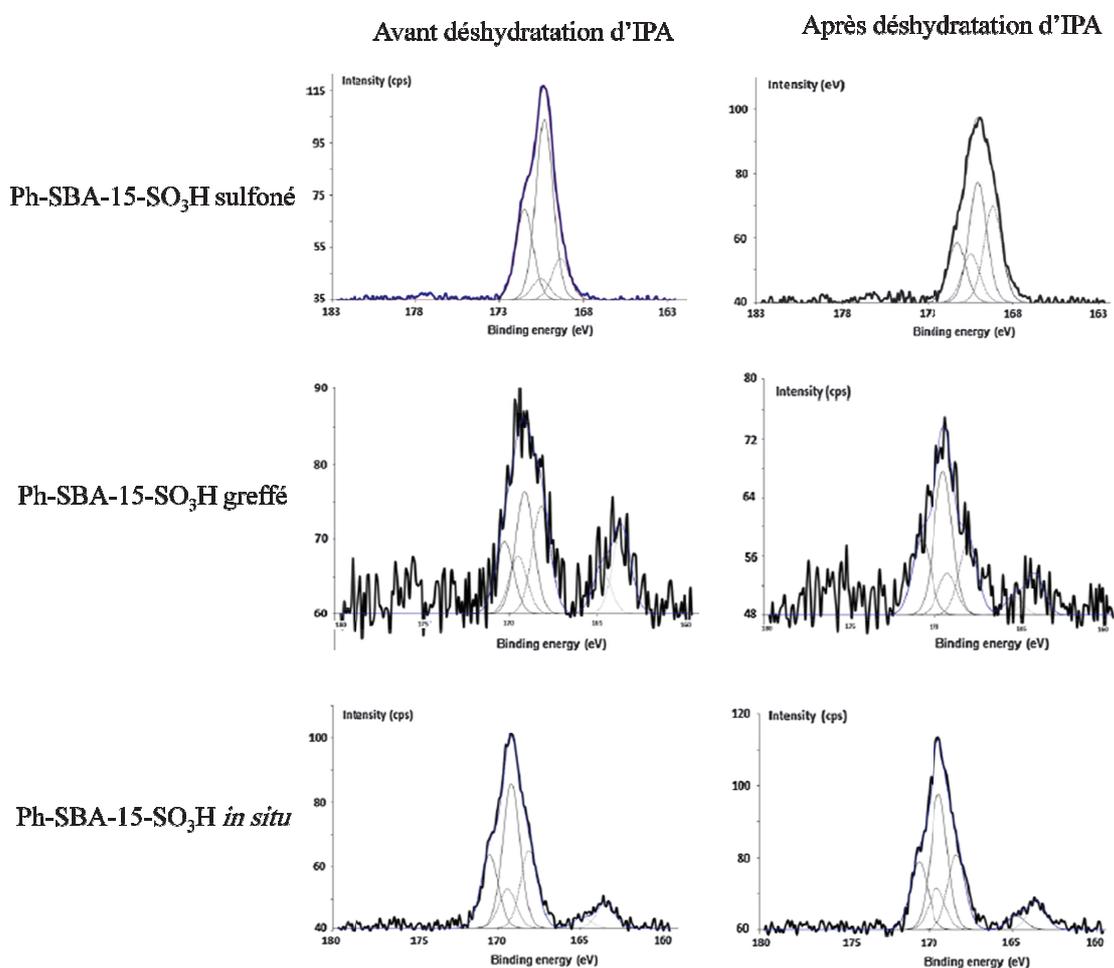


Figure 18: Pics S2p des Ph-SBA-15-SO₃H initiaux et après déshydratation d'IPA.

Pour le Ph-SBA-15-SO₃H *in situ*, le signal S2p_{3/2} présente également deux composantes, la composante principale est à 169,2 eV. Par ailleurs, l'intensité du signal S2p est très faible pour Ph-SBA-15-SO₃H greffé mais le maximum du pic S2p_{3/2} est également à un niveau d'énergie de liaison élevée, ~ 169,0 eV. Cette valeur de l'énergie de liaison est en accord avec la présence des groupements sulfonés liés au C des bras propyle.

Après la réaction, les analyses XPS ont indiqué une diminution de la teneur en soufre superficielle pour le Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, passant de 3,3 à 2,3% atomique. Puisque la concentration en carbone n'a pas beaucoup changé, on peut conclure que la désactivation est due à la libération de certaines espèces soufrées. Le pic S2p_{3/2} des catalyseurs après déshydratation, montre une diminution de composant ayant l'énergie de liaison supérieure, ce qui pourrait caractériser des espèces soufrées faiblement liées comme les silanols sulfonés

(Figure 10). En revanche les analyses XPS de Ph-SBA-15-SO₃H in situ et greffé récupérés après la réaction, n'ont révélé aucun changement, montrant une stabilité thermique plus élevée des espèces soufrées. Ce résultat confirme plutôt un processus de désactivation due à l'empoisonnement des sites acides dans ces derniers cas.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la préparation et la caractérisation des organosilicates mésoporeux périodiques sulfonés de type SBA-15 (Ph-SBA-15-SO₃H) par condensation de 1,4-bis (triéthoxysilyl) benzène. Le matériau a été sulfoné suivant des voies différentes à l'aide de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane/H₂O₂ ou d'acide chlorosulfonique comme agent de sulfonation. Nous avons montré en particulier que l'introduction des fonctions propyle-sulfonées n'a pas changé la structure du matériau organo-silicique alors que la sulfonation avec l'acide chlorosulfonique entraîne une désorganisation de la structure.

Les matériaux acides ont été utilisés comme catalyseur de la réaction d'hydrolyse de la cellobiose en glucose en conditions eau surchauffée. De bonnes performances ont été obtenues avec des rendements compris entre 19 et 74% au bout de 4 heures à 150°C. Les études de stabilité des groupements sulfonés ont montré que la réaction se déroule de façon homogène en raison de la lixiviation important du soufre, surtout dans le cas du matériau sulfoné directement par l'acide chlorosulfonique. Nous avons particulièrement montré que ce catalyseur n'est pas stable dans des conditions hydrothermales avec une lixiviation totale de sa teneur en soufre. En ce qui concerne les catalyseurs préparés en utilisant un groupement mercapto-propyle suivie d'une oxydation, un pré-traitement des matériaux (lavage eau surchauffée à 150°C) a conduit à une diminution de l'efficacité dans l'hydrolyse de la cellobiose, mais un gain de stabilité a été obtenu, permettant le recyclage de ces matériaux.

Une réaction modèle de déshydratation de l'IPA a été effectuée en utilisant les Ph-SBA-15-SO₃H en phase gazeuse. Il a été montré que ces catalyseurs sont plus stables en phase gazeuse. Les analyses XPS confirment que la sulfonation par l'acide chlorosulfonique ne donne pas des groupements aromatiques sulfonés avec le mode opératoire appliqué, ce qui est en contraste avec la littérature. Si l'activité en déshydratation d'alcools en phase gazeuse du matériau hybride sulfoné avec l'acide chlorosulfonique, Ph-SBA-15-SO₃H, est comparable à l'Amberlyst 15, sa moindre stabilité est expliquée par la perte des espèces sulfonées faiblement liées, vraisemblablement les silanols sulfonés.

VII. Références bibliographiques

-
- ¹ E.B. Cho, D. Kim, *Journal of physics and chemistry of solids* **2008**, 69, 1142-1146.
- ² D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2448-2459.
- ³ J. A. Melero, G. D. Stucky, R. van Grieken and G. Morales, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, 1664-1670.
- ⁴ K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Catalysis Today* **2006**, 116, 151–156.
- ⁵ D. Dubé, M. Rat, F. Béland, S. Kaliguine, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 111, 596-603.
- ⁶ S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 184-187.
- ⁷ V. Goletto, M. Imperor and F. Babonneau, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 135, 1129.
- ⁸ Q. Yang, J. Liu, J. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, C. Li, *Journal of Catalysis* **2004**, 228, 265-272.
- ⁹ W. Guo, F. Kleitz, K. Cho, R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8257-8265.
- ¹⁰ S. Shirai, Y. Goto, N. Mizoshita, M. Ohashi, T. Tani, T. Shimada, S.A. Hyodo, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 6047-6054.
- ¹¹ Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410.
- ¹² P. L.Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, A. Fukuoka, *Catalysis Letters* **2005**, 102, 3-4.
- ¹³ Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 666-673.
- ¹⁴ Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, N. Shirokura, J. N. Kondo, K. Domen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 230, 85-89.
- ¹⁵ S. Inagaki, S.Guan, T.Ohsuna, O.Terasaki, *Nature* **2002**, 416, 304.
- ¹⁶ A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Top Catal* **2009**, 52, 801–807.
- ¹⁷ B. Chelighem, S. Launay, N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, *J Chim Phys* **1997**, 94, 1831-1837.
- ¹⁸ A. Ouqour, G. Coudurier, J.C. Vadrine, *J. Chem. Soc.* **1993**, 89, 3151-3155.

CHAPITRE IV :

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES ORGANOSILICATES MESOPOREUX SULFONES DE TYPE SBA-1 et KIT-6. APPLICATION A L'HYDROLYSE DE LA CELLOBIOSE ET A LA DESHYDRATATION D'ISOPROPANOL.

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ORGANOSILICATES MÉSOPOREUX SULFONÉS DE TYPE SBA-1 et KIT-6. APPLICATION À L'HYDROLYSE DE LA CELLOBIOSE ET À LA DESHYDRATATION D'ISOPROPANOL.

I.	Introduction.....	99
II.	Caractérisations physico-chimiques des Ph-PMOs-SO ₃ H.....	100
II.1.	Matériaux de type SBA-1.....	100
a.	Diffraction de rayons X sur poudre.....	100
b.	Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.....	101
c.	Microscopie électronique à balayage.....	102
d.	Spectroscopie RMN du ²⁹ Si à l'état solide.....	103
II.2.	Matériaux de types KIT-6.....	105
a.	Diffraction de rayons X sur poudre.....	105
b.	Manométrie d'adsorption/désorption d'azote.....	106
c.	Microscopie électronique à balayage.....	108
d.	Spectroscopie RMN du ²⁹ Si à l'état solide.....	108
III.	Caractérisation des propriétés acides des Ph-PMOs-SO ₃ H.....	110
IV.	Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des Ph-PMOs-SO ₃ H.....	112
IV.1.	Hydrolyse de la cellobiose.....	112
IV.2.	Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs.....	112
IV.3.	Essais de stabilisation.....	113
V.	Déshydratation de l'isopropanol (IPA).....	115
VI.	Conclusion.....	118
VII.	Références bibliographiques.....	119

I. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre III que les matériaux sulfonés directement par l'acide chlorosulfonique ont donné la meilleure activité catalytique pour la réaction d'hydrolyse de la cellobiose. Cependant, nous avons montré que cette bonne réactivité est en fait due à la lixiviation d'espèces soufrées et que par conséquent la réaction est catalysée par des espèces solubilisées. La lixiviation est due à l'instabilité des fonctions soufrées acides dans les conditions de réaction.

Nous avons donc essayé de synthétiser d'autres types des matériaux sulfonés, dans le but d'étudier l'effet de la structure sur l'activité catalytique et la stabilisation des matériaux hybrides acides. Parmi les différentes structures connues de PMOs, nous avons choisi de comparer deux structures cubiques différentes, $Pm3n$ et $Ia3d$, correspondant à des matériaux de type SBA-1 et KIT-6, à la structure hexagonale $P6mm$ correspondant au matériau à base de SBA-15 étudié dans le chapitre précédent. Ces matériaux ont été sulfonés par la méthode utilisant l'acide chlorosulfonique. et ont été appliqués à la réaction d'hydrolyse de la cellobiose et de déshydratation de l'iosopropanol.

Ph-SBA-1 est préparé en milieu acide en présence d'un tensioactif ionique, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTMABr) selon la méthode décrite par Inagaki et al¹. Le tensioactif a été extrait par une solution acidifiée d'éthanol. Ce matériau est caractérisé par un arrangement cubique $Pm3n$ avec des pores de type cages. La taille des pores de ce type de matériau est de l'ordre de 20 Å.

Ph-KIT-6 est préparé à partir d'un tensioactif non ionique, le pluronic P123, en milieu acide, selon la méthode décrite par Ryoo et al². Le tensioactif a été extrait par une solution acidifiée d'éthanol. Ces matériaux sont caractérisés par un arrangement cubique de structure $Ia3d$, et des tailles des pores supérieures à 40Å.

Les caractéristiques structurales de ces matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été étudiées par diffraction de rayon X, manométrie d'adsorption / désorption d'azote à 77 K et RMN du solide du noyau ²⁹Si.

Les quantités des fonctions acides ont été déterminées par analyse élémentaire (dosage élément S) et microcalorimétrie d'adsorption d'ammoniac (nombre et force des sites acides).

II. Caractérisations physico-chimiques des Ph-PMOs-SO₃H

II.1. Matériaux de type SBA-1

a. Diffraction de rayons X sur poudre

Le type structural des PMOs a été déterminé par diffraction de rayons X sur poudre. La Figure 1 présente les diffractogrammes de rayons X des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné.

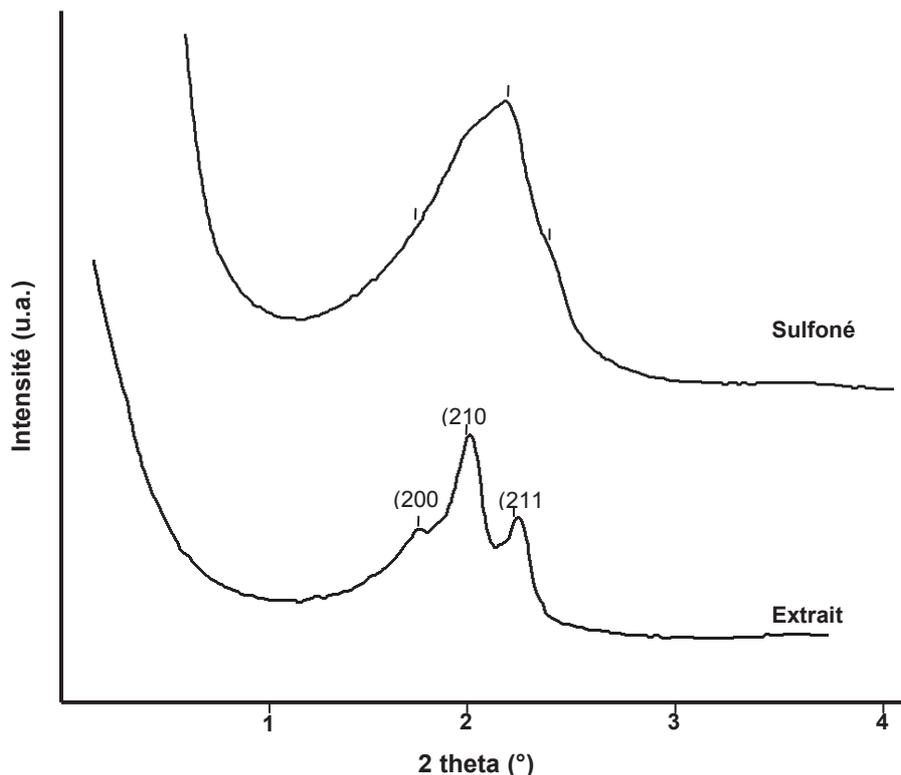


Figure 1 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des Ph-SBA-1 extrait et des Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné.

Les diffractogrammes de diffraction X sont caractéristiques de matériaux de type SBA-1. Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon extrait présente clairement trois pics [(200), (210) et (211)] entre 1-3°, caractéristiques d'un arrangement cubique 3D-cage bien ordonné (groupe d'espace Pm3n). L'organisation du réseau poreux est un peu modifiée. Le diffractogramme de l'échantillon sulfoné présente également 3 pics caractéristiques d'une structure cubique entre 1 et 3°, mais avec des pics plus larges qui traduisent une désorganisation de la structure du matériau sulfoné. Le Tableau 1 présente les distances inter-réticulaires et les paramètres de maille des matériaux.

Tableau 1 : Caractéristiques structurales des SBA-1.

Echantillons	d_{200} (Å)	d_{210} (Å)	d_{211} (Å)	a (Å)
Ph-SBA-1 extrait	44	40	36	91
Ph-SBA-1-SO ₃ H sulfoné	42	38	34	85

Par rapport au matériau parent, un léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles a été observé pour le matériau sulfoné (d_{hkl} de matériau sulfoné sont inférieures à celles du matériau non sulfoné). Ce décalage indique une contraction du réseau silicique pendant la sulfonation.

b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K ainsi que la distribution en taille de pore des Ph-SBA-1extrait et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné sont présentées respectivement sur la Figure 2. Les caractéristiques de la porosité des matériaux, déduites de ces isothermes sont rassemblées dans le Tableau 2.

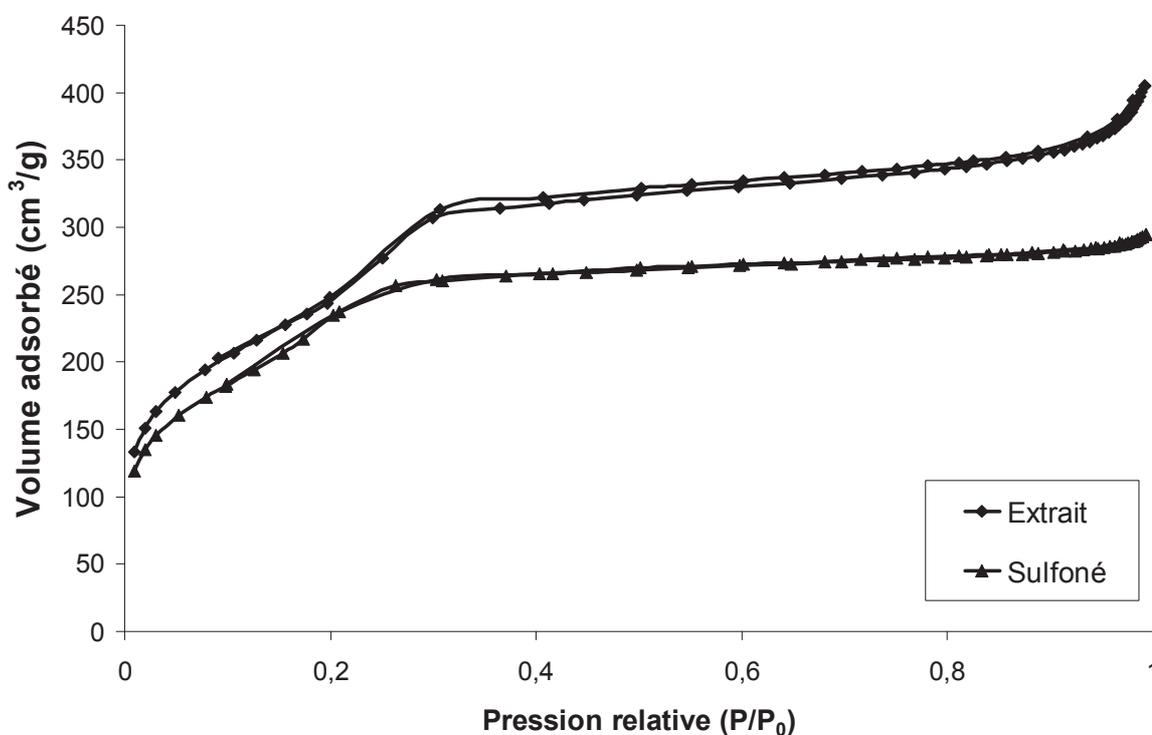


Figure 2 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné.

Tableau 2 : Caractéristiques de la porosité des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné: surfaces spécifiques, tailles de pores et volumes poreux déterminés par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K

Echantillons	S_{BET}^a (m²/g)	V_p^b (cm³/g)	D_{BJH}^c (Å)
Extrait	858	0,36	29
Sulfoné	763	0,29	27

^a : Surface spécifique BET.

^b : Volumes poreux.

^c : Taille de pores mesurée à partir de la branche de désorption de l'isotherme en utilisant la méthode BJH.

Les deux isothermes sont de type IV caractéristique de matériaux mésoporeux. Ils présentent un saut d'adsorption pour des pressions relatives P/P₀ comprises entre 0,18 et 0,22. Cependant, le matériau sulfoné tend vers une isotherme de type I caractéristique de petits mésopores ou supermicropores. La méthode BJH montre que la taille des pores des matériaux sulfonés (27 Å), déterminée à partir de la branche de désorption, est légèrement inférieure à la taille de pore des matériaux extrait (29 Å). Ceci indique un faible taux d'insertion de fonctionnalité organique. Les surfaces spécifiques sont importantes. Cependant on observe une faible diminution de S_{BET} et du V_p pour le matériau sulfoné. Ces modifications texturales sont probablement dues à la désorganisation structurale observée par DRX.

c. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné sont présentés sur la Figure 3.

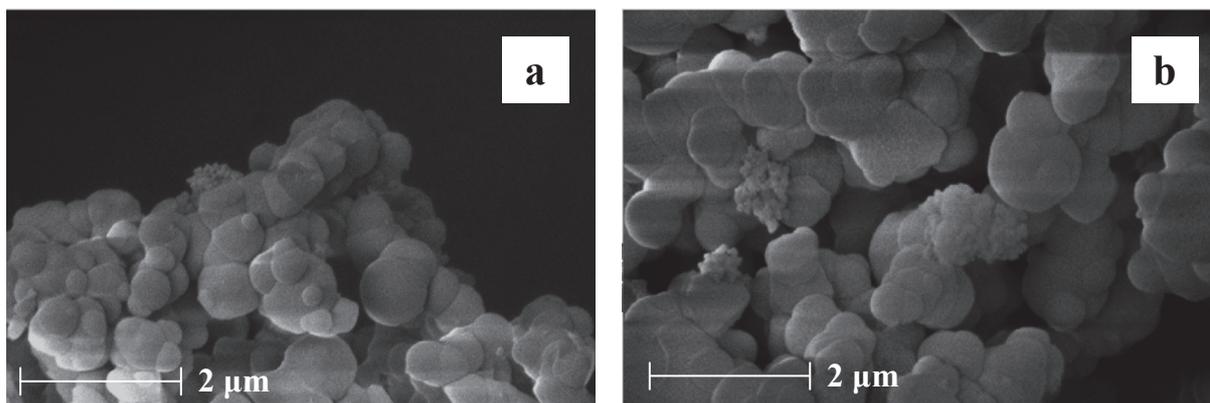


Figure 3 : Clichés MEB des Ph-SBA-1 extrait (a) et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné (b).

Dans les deux cas, les particules présentent une morphologie quasi sphérique avec des tailles de particules proches de 0,5 μm, ce qui prouve une désorganisation à l'échelle mésoscopique, mais pas à l'échelle macroscopique.

d. Spectroscopie RMN du ²⁹Si à l'état solide

La structure des matériaux a été caractérisée par RMN du solide du ²⁹Si. Les spectres RMN du solide du ²⁹Si des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné sont représentés sur la Figure 4.

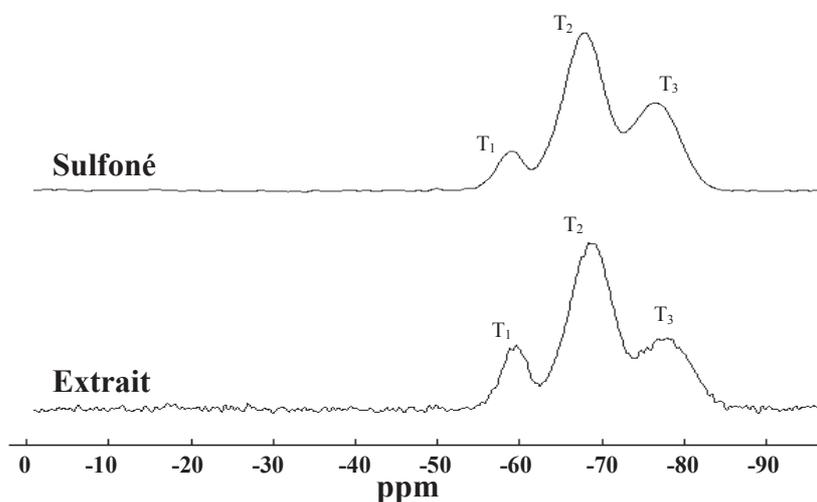


Figure 4 : Spectres RMN du solide du ²⁹Si CP-MAS des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné.

Des résonances T sont observées à -61, -70,6 et -79,6 ppm pour, respectivement, les unités T_1 [$\text{CSi}(\text{OH})_2(\text{OSi})$], T_2 [$\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2$] et T_3 [$\text{CSi}(\text{OSi})_3$] caractérisant la présence d'organosilane T_n pour le BTEB².

L'absence de résonances à des déplacements inférieurs à -90 ppm prouve l'absence d'unité Q et donc confirme qu'il n'y a pas eu de coupure des liaisons C-Si³. La sulfonation par l'acide chlorosulfonique n'influe pas la distribution des espèces silices constituant la charpente hybride.

Bien que les enregistrements aient été réalisés par la technique CP-MAS qui ne permet pas une étude quantitative, nous avons déterminé la proportion des différentes espèces silicées. En effet les noyaux de silicium sont tous liés à un groupement organique identique qui est un réservoir permanent de protons pour le transfert de magnétisation, nous pouvons donc estimer que les proportions des espèces T_n déduites des spectres permettent une analyse qualitative. Les pourcentages des espèces T_n pour les matériaux extraits et sulfonés calculés à partir des spectres CP-MAS sont reportés dans le Tableau 3.

Tableau 3: Les pourcentages des espèces T_n et les degrés de condensation ($\text{DC} = \sum n.\%T_n/3$) pour les matériaux Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné calculés à partir des spectres CP-MAS.

Echantillons	T_1 (%)	T_2 (%)	T_3 (%)	DC%
Ph-SBA-1 extrait	14	57	29	72
Ph-SBA-1-SO ₃ H sulfoné	10	55	35	75

La diminution du pourcentage des espèces T_2 , l'augmentation des espèces T_3 entraîne une augmentation du degré de condensation, ce qui indique que le réseau silicique se contracte et devient plus condensé lors de la sulfonation. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus précédemment concernant les propriétés structurales et texturales.

II.2. Matériaux de types KIT-6

a. Diffraction de rayons X sur poudre

Le type structural des PMOs de type KIT-6 a été déterminé par diffraction de rayons X sur poudre. La Figure 5 présente les diffractogrammes de rayons X des Ph-KIT-6 extrait et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné.

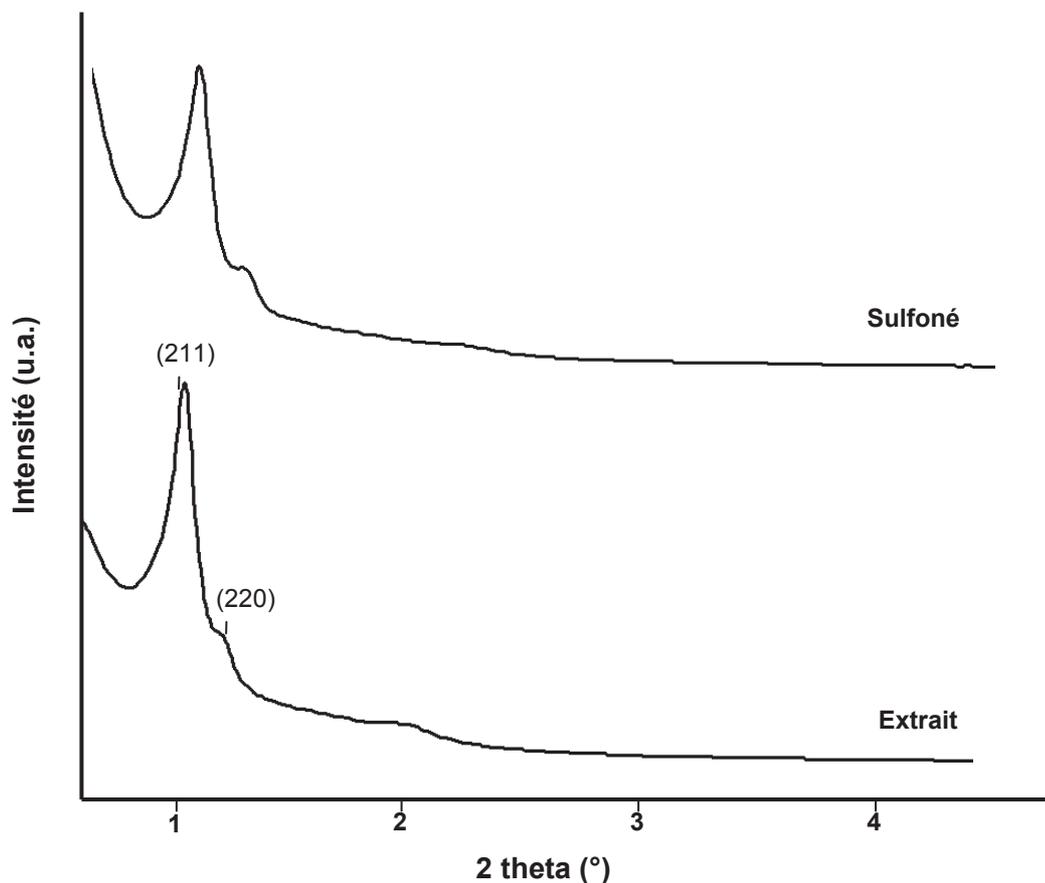


Figure 5 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des Ph-KIT-6 extrait, et des Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné.

Les diffractogrammes de diffraction X sont caractéristiques de matériaux de type KIT-6, ils présentent des pics à bas angle indexables en réflexion [(211) et (220)], caractérisant un arrangement cubique bien ordonné (groupe d'espace Ia3d). Les deux diffractogrammes sont similaires ce qui indique que l'organisation du réseau poreux n'est pas affectée après la sulfonation. Le Tableau 4 présente les distances inter-réticulaires et les paramètres de maille des matériaux.

Tableau 4 : Caractéristiques structurales des SBA-1.

Echantillons	d_{211} (Å)	d_{220} (Å)	a (Å)
Ph-SBA-1 extrait	88	77	215
Ph-SBA-1-SO ₃ H sulfoné	79	69	193

Par rapport au matériau parent, un léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles a été observé pour le matériau sulfoné (d_{hkl} de matériau sulfoné sont inférieures de celles du matériau non sulfoné). Ce décalage est la conséquence d'une contraction du réseau silicique pendant la sulfonation.

b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K ainsi que la distribution en taille de pore des Ph-KIT-6 et Ph-KIT-6-SO₃H sont présentées respectivement sur la Figure 6 et la Figure 7. Les caractéristiques de la porosité des matériaux, déduites de ces isothermes sont rassemblées dans le Tableau 5.

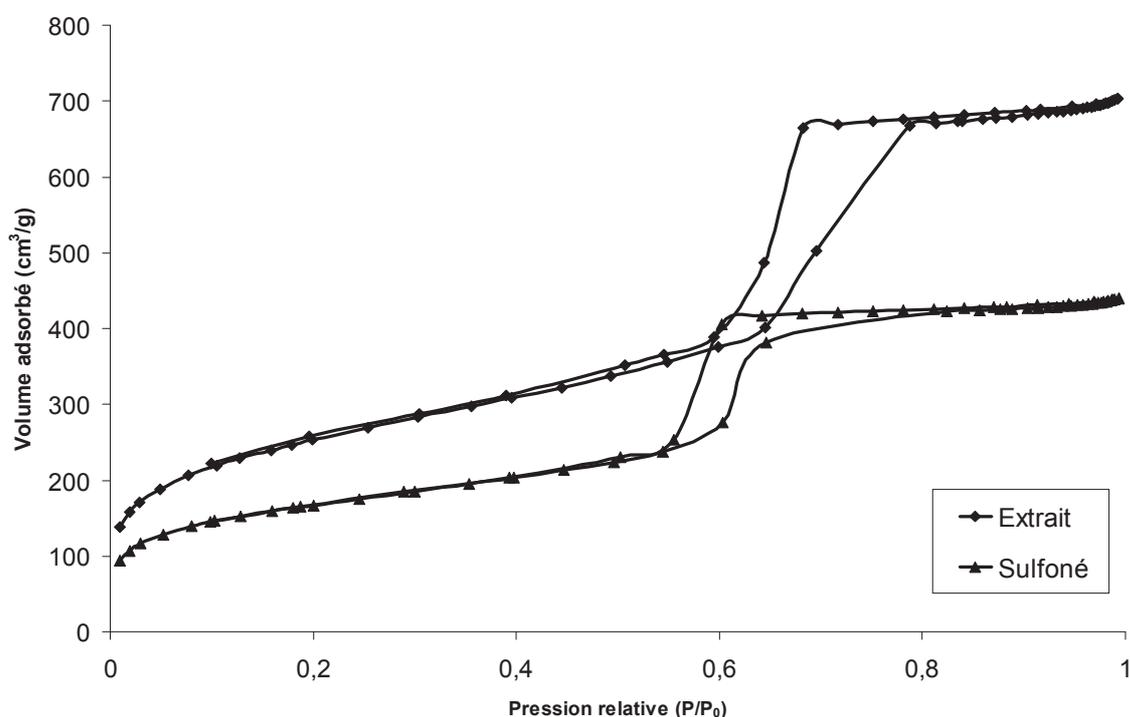


Figure 6 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K des Ph-KIT-6 extrait et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné.

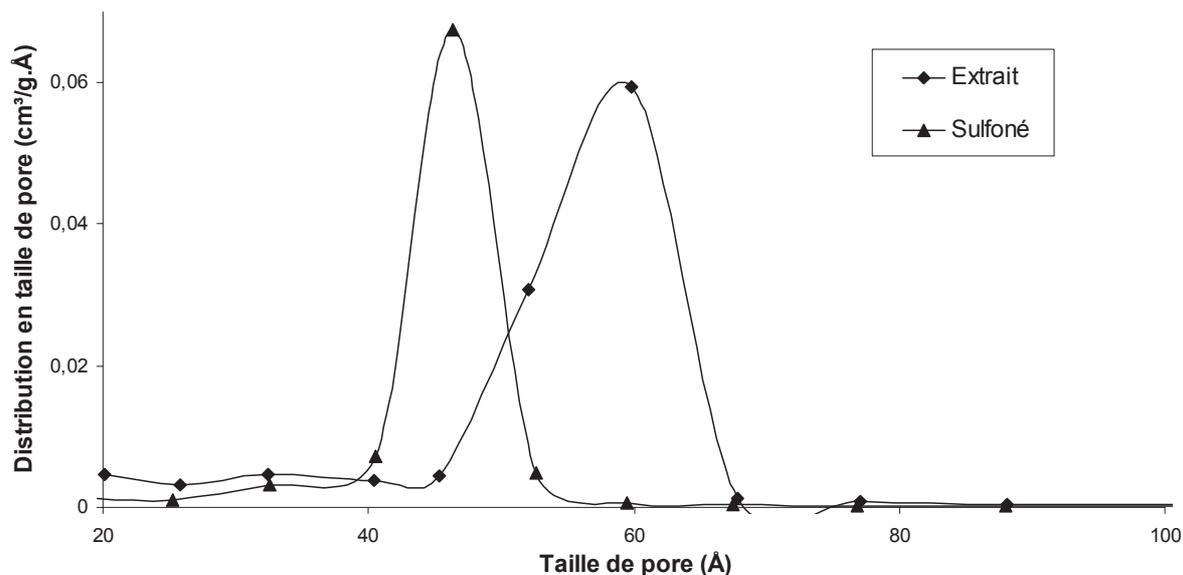


Figure 7 : Distribution en taille de pore BJH, de la branche de désorption, des Ph-SBKIT-6 extrait et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné.

Tableau 5 : Caractéristiques de la porosité des Ph-KIT-6 extrait et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné: surfaces spécifiques, tailles de pores et volumes poreux déterminés par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K.

Echantillons	S_{BET}^a (m ² /g)	V_p^b (cm ³ /g)	D_{BJH}^c (Å)
Extrait	913	0,88	52
Sulfoné	604	0,56	46

^a : Surface spécifique BET.

^b : Volumes poreux.

^c : Taille de pores mesurée à partir de la branche de désorption de l'isotherme en utilisant la méthode BJH.

Selon la classification IUPAC⁴ les isothermes sont de type IV, caractéristiques de matériaux mésoporeux. Elles présentent un saut d'adsorption pour des pressions relatives P/P_0 de 0,69 pour le matériau extrait et 0,64 pour le matériau sulfoné. Cependant, l'isotherme d'adsorption du matériau extrait présente une marche plus importante, à une pression relative P/P_0 très légèrement supérieure à celle du matériau sulfoné, révélant une diminution de la taille de pores lors du processus de sulfonation (Sulfoné : $D_{BJH} = 46 \text{ \AA}$; Extrait : $D_{BJH} = 52 \text{ \AA}$), de même la surface spécifique et le volume poreux de matériau sulfoné ($S_{BET} = 604 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p = 0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$) sont inférieurs à ceux du matériau extrait ($S_{BET} = 913 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p = 0,88 \text{ cm}^3/\text{g}$)

cm³/g). La manométrie d'adsorption/désorption d'azote a montré une modification des caractéristiques texturales après sulfonation.

c. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB des Ph-SBKIT-6 extrait et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné sont présentés sur la Figure 8.

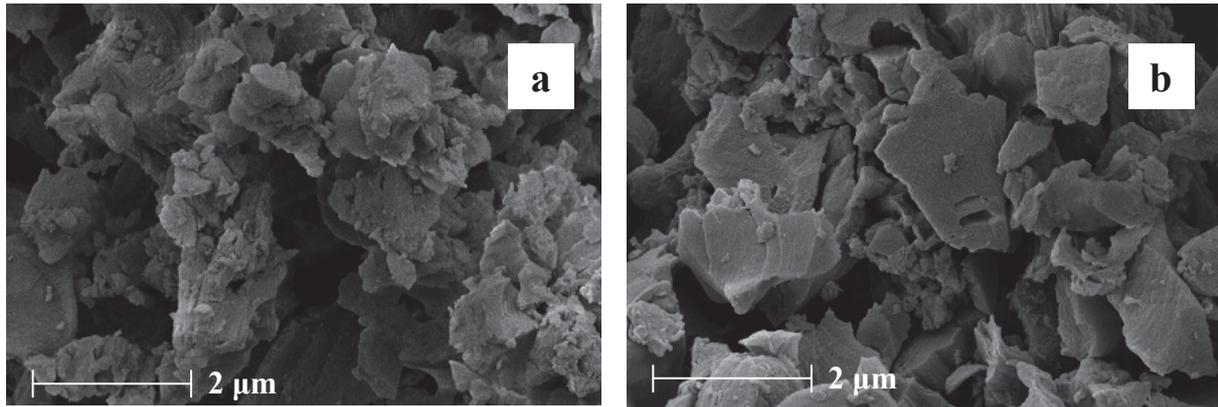


Figure 8 : Clichés MEB des Ph-KIT-6 extrait (a) et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné (b).

Les clichés MEB des matériaux présentent une morphologie plaquettaire caractéristique des matériaux de type KIT-6. Les deux matériaux ont la même morphologie, donc, la sulfonation induit des changements texturaux sans aucune modification à l'échelle macroscopique.

d. Spectroscopie RMN du ²⁹Si à l'état solide

Les spectres RMN du solide du ²⁹Si des Ph-KIT-6 extrait et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné sont représentés sur la Figure 9.

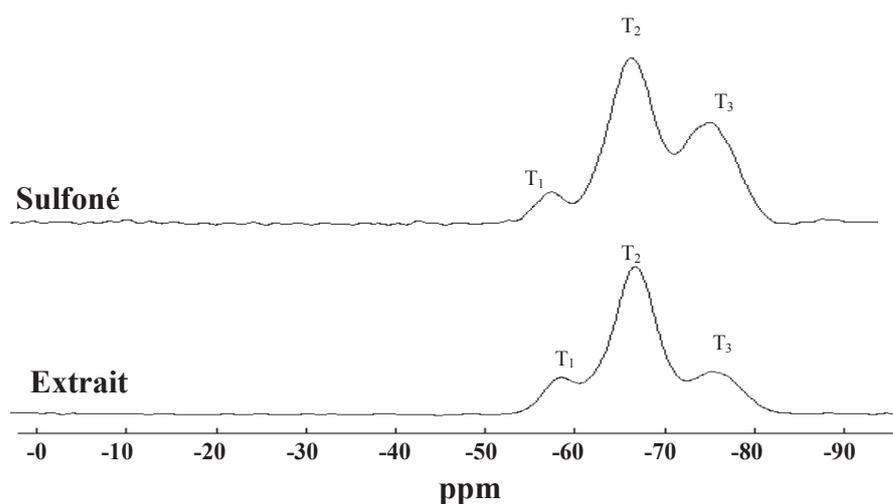


Figure 9 : Spectres RMN du solide du ^{29}Si CP-MAS des Ph-KIT-6 extrait et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné.

Comme les matériaux SBA-1, Les matériaux KIT-6 extrait et sulfoné ne présentent que des résonances T à -61, -70 et -79 ppm pour, respectivement, les unités T₁ [CSi(OH)₂(OSi)], T₂ [CSi(OH)(OSi)₂] et T₃ [CSi(OSi)₃] caractérisant la présence d'organosilane T_n pour le BTEB². Les pourcentages des espèces T_n pour les matériaux extrait et sulfoné calculés à partir des spectres CP-MAS sont reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6: Les pourcentages des espèces T_n et les degrés de condensation (DC = $\sum n.\%T_n/3$) pour les matériaux Ph-KIT-6 extrait et Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné calculés à partir des spectres CP-MAS.

Echantillons	T ₁ (%)	T ₂ (%)	T ₃ (%)	DC%
Ph-KIT-6 extrait	14	65	21	69
Ph-KIT-6-SO ₃ H sulfoné	7	54	39	77

La diminution du pourcentage des espèces T₂, l'augmentation des espèces T₃ entraîne une augmentation du degré de condensation, ce qui indique que le réseau silicique se contracte et devient plus condensé lors de la sulfonation. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus précédemment concernant les propriétés structurales et texturales.

III. Caractérisation des propriétés acides des Ph-PMOs-SO₃H

La teneur en soufre des matériaux a été obtenue par analyse élémentaire et le titrage des sites acides par adsorption d'NH₃ suivie par calorimétrie couplée à la volumétrie pour obtenir une mesure précise du nombre total de sites acides et de leur force acide via la détermination des enthalpies d'adsorption de NH₃. Les courbes de calorimétrie montrant l'évolution de la chaleur d'adsorption d'ammoniac à 80°C avec le recouvrement en NH₃ sur les matériaux Ph-PMOs-SO₃H sulfonés sont présentées Figure 10.

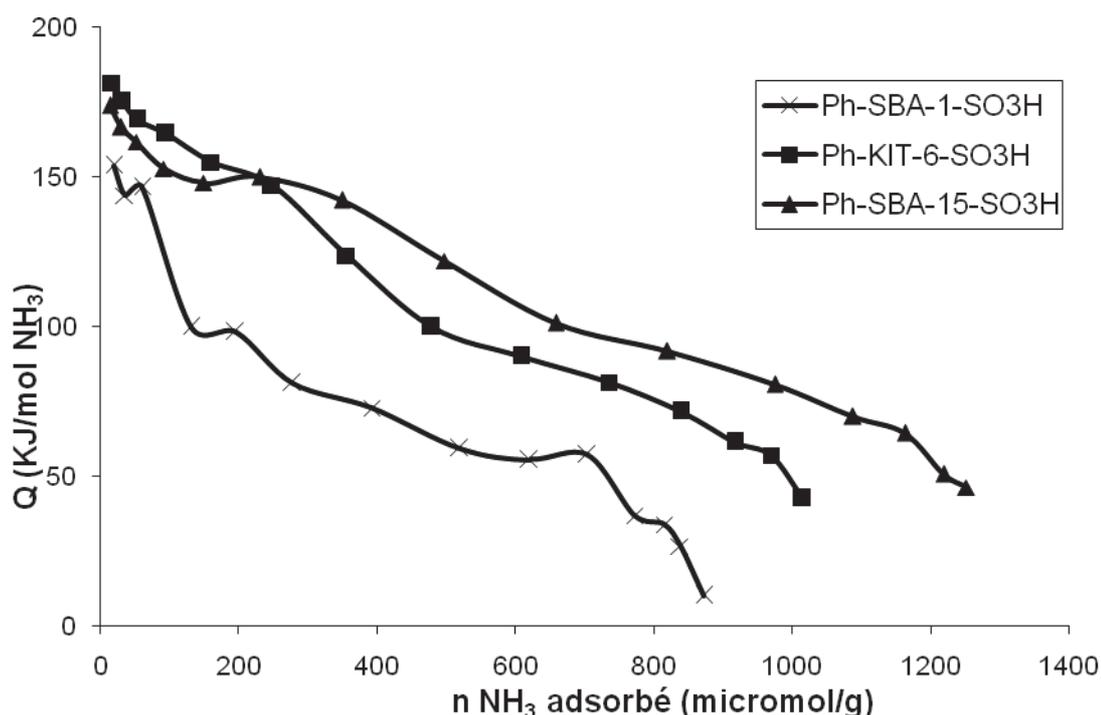


Figure 10: Chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac des Ph-PMOs-SO₃H sulfonés en fonction du recouvrement en NH₃.

Les courbes calorimétriques montrent une diminution progressive de la chaleur différentielle d'adsorption de l'ammoniac avec la couverture. Ceci est révélateur de l'hétérogénéité de la force des sites. Le Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné apparaît comme le moins acide.

Le Tableau 7 rassemble les chaleurs moyennes à demi-recouvrement ainsi que le nombre de sites total ($Q_{diff} > 80$ kJ/mol) et le nombre de sites plus forts ($Q_{diff} > 100$ kJ/mol).

Tableau 7 : Caractéristiques acides des Ph-PMOs-SO₃H sulfonés: Teneur en soufre, nombre de sites acides et Chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac obtenue par adsorption de NH₃ à 80°C suivie par calorimétrie.

Catalyseur	Teneur en soufre ^a (mmol/g)	Adsorption de NH ₃ suivie par calorimétrie				
		Qdiff NH ₃ ^b (kJ/mol)	Acidité totale Qdiff > 80 kJ/mol		Acidité forte et moyenne Qdiff > 100 kJ/mol	
			Quantité total H ⁺ (mmol/g)	Rapport molaire H ⁺ /S	Quantité H ⁺ f,m (mmol/g)	Rapport molaire H ⁺ f,m /S
Ph-SBA-1-SO ₃ H	0,94	125	0,25	0,26	0,11	0,12
Ph-KIT-6-SO ₃ H	1,03	155	0,67	0,65	0,45	0,43
Ph-SBA-15-SO ₃ H	1,31	150	1,09	0,83	0,65	0,49

^a : obtenue par analyse élémentaire

^b : Chaleur moyenne à mi- recouvrement

La chaleur moyenne d'adsorption de NH₃ à la moitié de la couverture NH₃ a une valeur plus élevée pour les Ph-SBA-15-SO₃H et Ph-KIT-6-SO₃H sulfonés par rapport aux Ph-SBA-1-SO₃H sulfoné. Ce qui indique une acidité légèrement plus faible de ce dernier par rapport aux autres structures sulfonées. Le rapport molaire H⁺/S a donné des informations sur l'origine des propriétés acides. Lorsque le nombre total de sites acides est pris en compte (Qdiff NH₃ > 80 kJ/mol), le rapport molaire H⁺/S est toujours plus faible que 1. Le rapport molaire H⁺/S des sites acides fortes et moyennes (QdiffNH₃ > 100kJ/mol) est toujours inférieur à 0,5.

Nous notons par ailleurs que la quantité de soufre (et donc d'espèces acides) présent sur les deux nouveaux est sensiblement inférieure à celle présente sur Ph-SBA-15-SO₃H. Le rapport molaire H⁺/S est même surprenant très faible pour Ph-SBA-1-SO₃H. Visiblement, une quantité importante de soufre greffé ne présente pas d'acidité, ou en tout cas ne forme pas de sites acides facilement accessibles. Tout ceci semble indiquer que la structure (hexagonale vs cubique) a une influence sur le processus et taux de sulfonation.

IV. Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des Ph-PMOs-SO₃H

Les matériaux sulfonés ont été appliqués à l'hydrolyse de la cellobiose. Cette réaction, permettra de comparer l'efficacité du type de structure sur l'activité catalytique et la stabilité des matériaux.

IV.1. Hydrolyse de la cellobiose

L'ensemble des tests catalytiques a été réalisé à 150°C, durant 4 heures sous 10 bars d'He. Les résultats de conversion de cellobiose pour l'ensemble des catalyseurs Ph-PMOs-SO₃H sulfonés sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conversion de la cellobiose en présence des Ph-PMOs-SO₃H sulfonés.

Catalyseur	Taux de conversion cellobiose (%)	Rendement en glucose (%)	Sélectivité
Sans catalyseur	17	14	82
Ph-SBA-1-SO ₃ H	59	41	69
Ph-KIT-6-SO ₃ H	67	44	66
Ph-SBA-15-SO ₃ H	76	74	97

Conditions expérimentales : 0,2 g cellobiose, 0,02 g catalyseur, 20 ml H₂O, 10 bars He, 150°C, 4h.

Nous constatons que les matériaux de type SBA-1 et KIT-6 présentent également une activité catalytique qui est globalement équivalente pour les deux catalyseurs. L'activité catalytique élevée de ce type des matériaux a été déjà mentionnée dans la littérature dans des réactions autres que l'hydrolyse (estérification acide acétique⁵, auto-condensation heptanal⁶...). Cependant, la conversion et surtout le rendement en glucose sont inférieurs à ceux obtenus précédemment avec Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné (structure hexagonale). Cette différence peut être simplement attribuée à la différence d'acidité entre les différents matériaux.

IV.2. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs

Pour étudier la stabilité des matériaux sulfonés lors de la réaction de conversion de cellobiose, nous avons déterminé la quantité de soufre qui est passée dans la phase liquide (lixiviée) depuis la phase solide du catalyseur.

Les teneurs en soufre sont obtenues par analyse élémentaire de la solution après séparation du catalyseur solide par filtration. Les valeurs obtenues sont comparées à la quantité de soufre contenue dans le catalyseur solide avant réaction pour déterminer le taux de lixiviation de soufre dans la solution. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Lixiviation de soufre après réaction à 150°C durant 4 heures.

Echantillons	Soufre (%wt) ^a	Concentration théorique de soufre (mg/L) ^b	Concentration de soufre après réaction (mg/L) ^c	Lixiviation de soufre (%)
Ph-SBA-1-SO ₃ H	3	31	30	97
Ph-KIT-6-SO ₃ H	3,3	39	41	100

^a : obtenue par analyse élémentaire de matériau solide.

^b : calculé à partir de % massique de soufre dans le solide en supposant une lixiviation totale de soufre dans la solution.

^c : obtenue par analyse élémentaire de liquide filtré après réaction.

Une lixiviation totale de soufre est observée pour tous les catalyseurs, ce qui est en contraste avec la littérature, plusieurs études ont montré la stabilité des catalyseurs dans des milieux différents^{7,8,9}, mais aucune étude a étudié la stabilité de ce type des matériaux en condition hydrothermale. De ces résultats, nous montrons que la structure cubique ou hexagonale n'a aucun effet sur la stabilité de la fonction acide obtenue par greffage de C-SO₃H, en conditions hydrothermales, certainement pour les mêmes raisons décrites dans le chapitre précédent. Des essais de stabilisation thermique ont été appliqués sur ces matériaux sulfonés dans le but de maintenir l'élément soufre dans le matériau.

IV.3. Essais de stabilisation

Dans le but de stabiliser ces catalyseurs en renforçant les liaisons avec les atomes de soufre au sein des matériaux, un prétraitement thermique sous azote durant 3 heures a été appliqué sur Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné à des températures de 300°C à 400°C.

Les conversions de cellobiose et les rendements en glucose obtenus à l'issue d'un tel traitement sont présentés sur la Figure 11 Les résultats de lixiviation obtenus après la réaction catalytique sont présentés dans le Tableau 10.

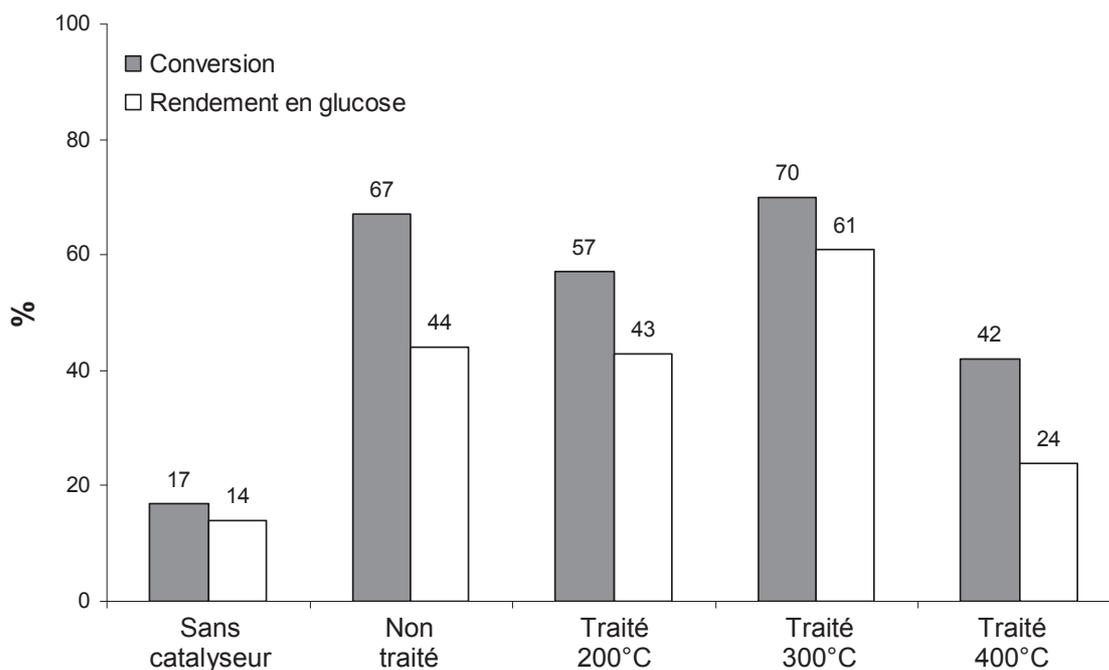


Figure 11 : Conversion de la cellobiose et rendement en glucose pour les Ph-KIT-6-SO₃H. 0,2 g cellobiose, 0,02 g catalyseur, 20 ml H₂O, 10 bars He, 150°C, 4 heures.

Tableau 10 : Lixiviation de soufre pour les Ph-KIT-6-SO₃H traité thermiquement après la réaction de conversion de la cellobiose dans l'eau surchauffée à 150°C durant 4 heures.

Echantillons	Soufre (%wt) ^a	Concentration théorique de soufre (mg/L) ^b	Concentration de soufre après réaction (mg/L) ^c	Lixiviation de soufre (%)
Non traité	3,3	39	41	100
Traité à 200°C	3,0	38	37	97
Traité à 300°C	3,1	30	32	100
Traité à 400°C	1,9	21	19	87

^a : obtenue par analyse élémentaire de matériau solide.

^b : calculé à partir de % massique de soufre dans le solide en supposant une lixiviation totale de soufre dans la solution.

^c : obtenue par analyse élémentaire de liquide filtré après réaction.

Le prétraitement thermique à 200 et 300°C n'entraîne pas une perte de soufre, indiquant une stabilité thermique jusqu'à cette température. Per contre, le prétraitement à 400°C entraîne une perte d'environ 60% de soufre, ce qui explique la diminution de la

conversion et du rendement dans ce cas-là lors de la réaction avec la cellobiose. En effet, les matériaux traités à 200 et 300°C montrent des conversions et des rendements comparables à ceux obtenus avec un matériau non traité.

Cependant, comme dans les cas précédents, la réactivité est due à la lixiviation totale de soufre dans le milieu réactionnel, le prétraitement thermique n'ayant visiblement pas amélioré la stabilité en condition hydrothermale des fonctions acides sur les matériaux.

V. Déshydratation de l'isopropanol (IPA)

La réaction de déshydratation de l'isopropanol (IPA) est choisie comme une réaction modèle en phase gazeuse^{10,11}. La vitesse de déshydratation de l'IPA en fonction du temps obtenue avec les différentes structures sulfonées est présentée dans la Figure 12.

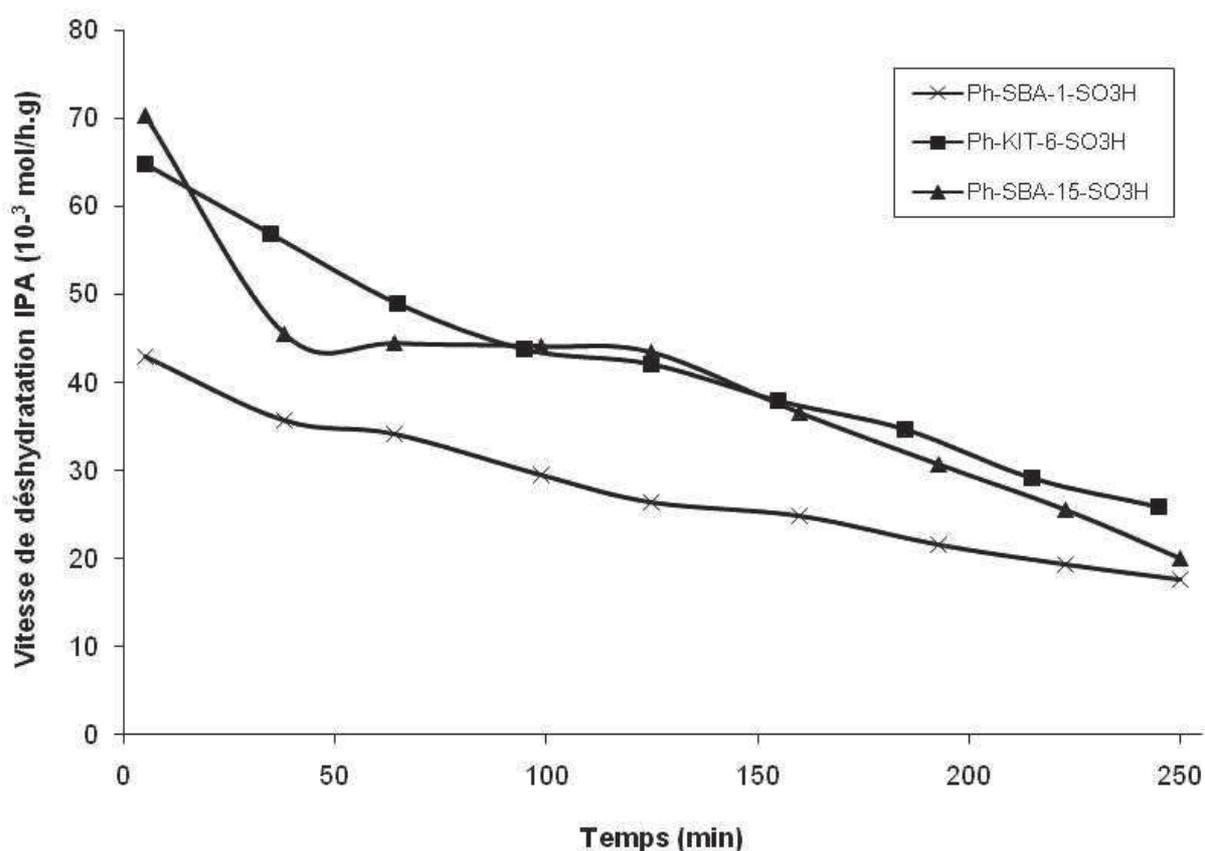


Figure 12 : Vitesse de déshydratation d'IPA en fonction de temps de fonctionnement sur les Ph-PMOs-SO₃H sulfonés.

Conditions: $T_{\text{réaction}}=120^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{IPA}}= 8,7$ torrs dilué dans N_2 , débit total=5 l/h, $m_{\text{cata}}= 20\text{mg}$

Les trois types de matériaux montrent des vitesses élevées de déshydratation de l'IPA, équivalent à l'Amberlyst-15, résine polystyrène sulfonée de référence, avec cependant une diminution de performance catalytique avec le temps (désactivation). Les résultats obtenus pour les différents matériaux sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Activités initiales de conversion de l'IPA en présence des Ph-PMOs-SO₃H sulfonés.

Catalyseur	Quantité totale des sites acides (mmol/g) ^a	V _{disp} IPA (mmol IPA/h.g) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
Ph-SBA-1-SO ₃ H	0,25	43	172
Ph-KIT-6-SO ₃ H	0,5	65	130
Ph-SBA-15-SO ₃ H	0,65	70	107

^a : Obtenue par l'adsorption de NH₃ suivie par calorimétrie.

^b : Vitesse initiale de déshydratation de l'IPA.

^c : Vitesse de réaction par site, calculés à partir des activités initiales et de la densité totale des sites acides mesurée par calorimétrie.

Le matériau à base de SBA-1 est le plus actif en raison de sa plus faible densité de sites acides et donne une vitesse initiale de réaction bien plus élevée qu'avec les matériaux à base de KIT-6 et SBA-15.

Les matériaux SBA-15 et KIT-6 sulfonés sont plus actifs au niveau de la conversion et de la vitesse de disparition de l'isopropanol que le matériau SBA-1. Cette meilleure activité est due peut être à l'accessibilité facile de l'IPA au site actif dans le cas de SBA-15 et KIT-6 qui ont des tailles de pores plus élevées que celles de SBA-1.

Dans tous les cas, nous notons une désactivation qui peut être causée par l'empoisonnement des sites acides et/ou par une modification structurale de ces sites. Pour mieux comprendre le processus de désactivation observé avec tous les catalyseurs appliqués, des analyses XPS ont été appliquées sur les matériaux initiaux et après réaction. Les compositions atomiques superficielles des Ph-PMOs-SO₃H sulfonés initiaux et après déshydratation sont rapportées dans le Tableau 12.

Tableau 12: Les compositions atomiques superficielles des Ph-PMOs-SO₃H sulfonés neufs et après déshydratation, obtenues par XPS.

Catalyseurs		S (%at)	Sulfates (%at)	O (%at)	Si (%at)	C (%at)
Ph-SBA-1-SO ₃ H	Initial	2,2	2,2	20,2	15,3	51,1
Ph-KIT-6-SO ₃ H	Initial	2,9	2,9	29,5	15,4	51,4
	Après déshydratation	1,8	1,8	34,6	15,2	45,2
Ph-SBA-15-SO ₃ H	Initial	3,3	3,3	30,2	15,2	50,6
	Après déshydratation	2,3	2,2	32,4	15,8	48,8

Le contenu superficiel de soufre est globalement en accord avec les pourcentages massiques. Les résultats montrent que seule une légère perte de groupements sulfate est observée. Donc, les groupements sulfate sont stables en phase gazeuse. Les pics S2p Ph-PMOs-SO₃H sulfonés initiaux et après déshydratation d'IPA sont comparés dans la Figure 13.

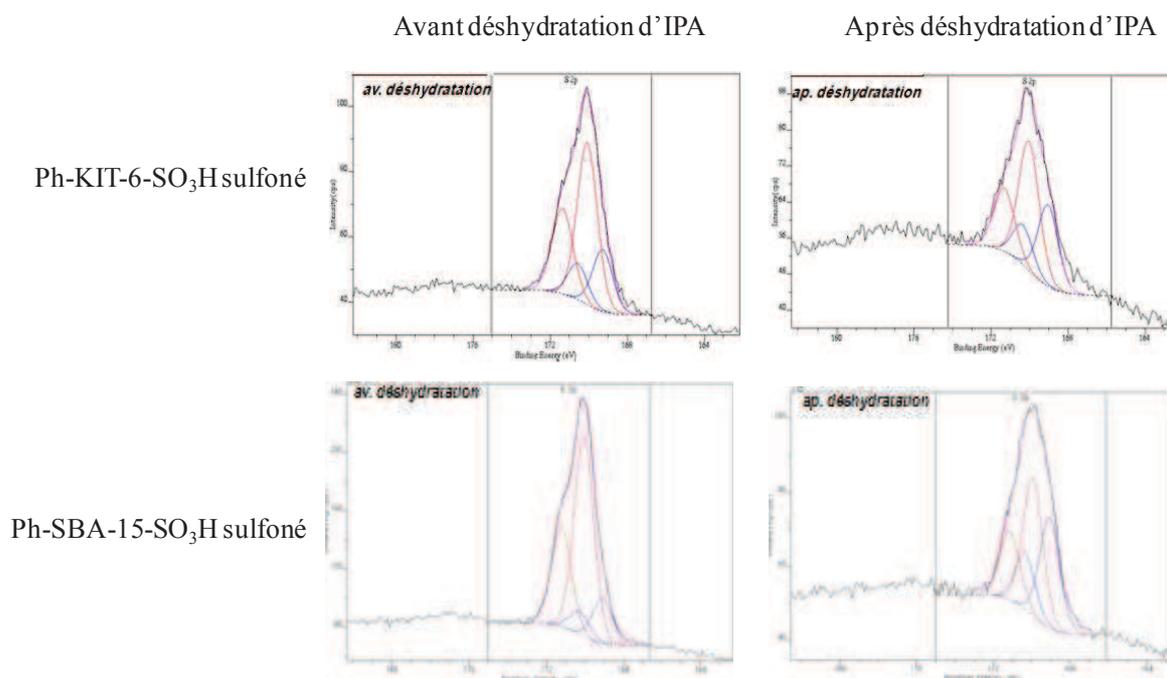


Figure 13 : Pics S2p des Ph-PMOs-SO₃H sulfonés initiaux et après déshydratation d'IPA.

Après la réaction, les analyses XPS ont indiqué une diminution de la teneur en soufre superficielle pour Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné, passant de 3,3 à 2,3% atomique et Ph-KIT-6-SO₃H sulfoné, passant de 2,9 à 1,8% atomique. Puisque la concentration en carbone n'a pas

beaucoup changé, on peut conclure que la désactivation est due à la libération de certaines espèces soufrées. Le pic S2p3/2 des catalyseurs après déshydratation, montre une diminution de la composante ayant l'énergie de liaison supérieure, ce qui pourrait caractériser des espèces soufrées faiblement liées comme silanols sulfonés.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la préparation et la caractérisation des organosilicates mésoporeux périodiques de type Ph-SBA-1 et Ph-KIT-6 par condensation de 1,4-bis (triéthoxysilyl) benzène. Ces matériaux ont été acidifiés par l'acide chlorosulfonique comme agent de sulfonation (Ph-PMOs-SO₃H sulfonés).

Les matériaux sulfonés ont été utilisés comme catalyseur de la réaction d'hydrolyse cellobiose en glucose à 150°C donnant de bonnes performances en termes de conversion et rendement. Cependant, quel que soit le type de matériau, et même après des essais de stabilisation des espèces acides soufrées, les Ph-PMOs-SO₃H sulfonés se sont montrés instables dans des conditions hydrothermales avec une lixiviation totale de sa teneur en soufre réalisant alors la réaction en phase homogène.

Par contre l'étude de la réaction de déshydratation d'isopropanol a montré que ces catalyseurs sont plus stables pour des réactions en phase gazeuse.

VII. Références bibliographiques

- ¹ Y. Goto, S. Inagaki, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 89, 103-108.
- ² W. Guo, F. Kleitz, K. Cho, R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8257-8265.
- ³ S. Shirai, Y. Goto, N. Mizoshita, M. Ohashi, T. Tani, T. Shimada, S.A. Hyodo, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 6047-6054.
- ⁴ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- ⁵ K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1839.
- ⁶ D. Dubé, M. Rat, F. Béland, S. Kaliguine, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 111, 596-603.
- ⁷ K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Catalysis Today* **2006**, 116, 151–156.
- ⁸ S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 184-187.
- ⁹ D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrian, F. J. Romero-Salguero, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 724-733.
- ¹⁰ B. Chelighem, S. Launay, N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, *J Chim Phys* **1997**, 94, 1831-1837.
- ¹¹ A. Ouqour, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc.* **1993**, 89, 3151-3155.

CHAPITRE V :

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES REPLIQUES CARBONEES SULFONEES. APPLICATION A L'HYDROLYSE DE LA CELLOBIOSE.

CHAPITRE V : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RÉPLIQUES CARBONÉES SULFONÉES. APPLICATION À L'HYDROLYSE DE LA CELLOBIOSE.

I.	Introduction.....	121
II.	Etat de l'art	121
II.1.	Procédés d'obtention des carbones poreux	121
a.	Carbonisation	122
b.	Préparation des matériaux carbonés.....	122
c.	Synthèse des carbones mésoporeux par voie directe	122
d.	Technique de nanomoulage	123
II.2.	Répliques carbonées de silice mésoporeuses à porosité organisée	123
II.3.	Les matériaux carbonés sulfonés et leurs applications en catalyse	125
III.	Caractérisation physico chimiques des Répliques	128
a.	Diffraction de rayons X sur poudre.....	128
b.	Manométrie d'adsorption/désorption d'azote	129
c.	Microscopie électronique à balayage	131
IV.	Caractérisation des propriétés acides des Répliques.....	132
V.	Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des catalyseurs	135
V.1.	Hydrolyse de la cellobiose	135
V.2.	Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs.....	136
V.3.	Essais de stabilisation des catalyseurs	137
VI.	Conclusion	139
VII.	Références bibliographiques	140

I. Introduction

Les matériaux carbonés dont le composant exclusif est le carbone présentent une grande diversité de structures et de textures ce qui leur confère une large gamme de propriétés. Par exemple, ils ont la particularité de présenter des propriétés métalliques, de type semi-conducteur ou isolant. Ces propriétés sont modulables en jouant sur les conditions d'élaboration ce qui permet l'adaptation du matériau aux besoins spécifiques d'un domaine d'application donné. Le matériau carboné est ainsi utilisé dans pratiquement toutes les industries. En catalyse en conditions hydrothermales, les matériaux carbonés montrent en général une très bonne stabilité et sont surtout utilisés comme support mais aussi comme catalyseur acido-basique.

En 2008, Suganuma et al¹ ont évalué l'activité catalytique pour l'hydrolyse de la cellulose d'un composé carboné amorphe possédant des groupements SO_3H . Le catalyseur est préparé par traitement thermique de la cellulose microcristalline puis fonctionnalisation par action d'acide sulfurique fumant. D'après les auteurs, le charbon actif sulfoné, grâce à la forte acidité des groupements SO_3H de surface, présente une activité catalytique élevée et une sélectivité en glucose importante (95%) mais surtout une très bonne stabilité.

Dans ce dernier chapitre, nous avons souhaité comparer l'activité catalytique et la stabilité des matériaux carbonés sulfonés avec les matériaux organo-siliciques sulfonés déjà présentés dans les chapitres précédents. On a choisi de synthétiser des répliques carbonées puis de les sulfoner par l'acide chlorosulfonique ou l'acide sulfurique. Après un rappel synthétique des procédés d'obtention des carbones poreux, une description plus détaillée des répliques carbonées est donnée. Enfin, je présenterai leurs performances catalytiques dans l'hydrolyse de la cellobiose en phase aqueuse en traitant en détails la question de leur stabilité et dans la déshydratation de l'isopropanol en phase gazeuse qui a surtout été utilisée ici comme réaction modèle pour caractériser leurs propriétés acides. .

II. Etat de l'art

II.1. Procédés d'obtention des carbones poreux

Les carbones poreux peuvent être synthétisés en utilisant plusieurs méthodes décrites ci-après.

a. Carbonisation

A partir de matières organiques majoritairement constituées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, on peut obtenir du carbone aromatique par chauffage sous atmosphère inerte jusqu'à 1000 - 1600°C. La carbonisation réalisée au laboratoire ou en industrie, correspond donc à un traitement rapide à haute température sous gaz inerte. Elle se traduit par une perte des fonctions oxygénées sous la forme de H₂O, CO₂ et CO et par une perte d'hydrogène. Ainsi, le résidu carboné s'enrichit progressivement en carbone. Les précurseurs de carbone sont très nombreux : les polymères organiques, la cellulose, les charbons, les sucres, les hydrocarbures....

b. Préparation des matériaux carbonés

La voie de synthèse la plus répandue implique la pyrolyse d'un précurseur organique comme le bois, le charbon, les coques de fruit ou de polymères à haute température^{2,3,4} suivie d'une activation physique du résidu carboné (traitement du matériau carboné sous H₂O ou CO₂) ou chimique (agents chimiques : acide de Lewis (comme ZnCl₂), acide phosphorique ou hydroxyde de potassium). La distribution poreuse peut être ajustée en fonction des conditions d'activation comme largement expliquée par Linares et al^{5,6}.

c. Synthèse des carbones mésoporeux par voie directe

Différentes méthodes ont été développées pour synthétiser des carbones mésoporeux telles que:

- L'activation catalytique de précurseurs carbonés en présence de composés métalliques et de métaux (Fe, Ni, Co ...)
- La carbonisation d'un mélange de polymères constitué de composés ayant des degrés de stabilité thermique différents. Le premier, carbonisable, se transforme en matrice carbonée et garde la morphologie de départ même après un traitement à haute température, tandis que le deuxième, pyrolysable, se décompose et crée ainsi la porosité. Ce concept de la méthode de carbonisation d'un mélange de polymères a été initié par Ozaki et al⁷.
- Synthèse par auto-assemblage (formation des micelles de tensioactifs), cette voie de synthèse a été découverte par la société Mobil dans les années 1990 avec la préparation des phases siliciques mésostructurées de la famille M41S. Elle a, par la suite, été étendue aux compositions d'autres oxydes, de sulfures métalliques, de métaux, de polymères et de carbones.

Toutefois, la plupart des carbones mésoporeux synthétisés par les méthodes décrites ci-dessus ont des distributions de pores très larges. Par ailleurs, la maîtrise de la forme de pores souhaitée est difficile. Pour essayer de pallier ce problème, de nouveaux concepts de synthèse ont été développés tels que la technique de nanomoulage utilisée pour obtenir des répliques carbonées à porosité organisée, uniforme et interconnectée⁸.

d. Technique de nanomoulage

Ce procédé consiste à remplir par du carbone la porosité d'un matériau hôte type oxyde à porosité organisée. Le moule est alors éliminé par un traitement chimique sélectif. Il en résulte un matériau carboné présentant une structure poreuse qui est la réplique négative de celle du matériau hôte.



Figure 1: Méthodologie d'obtention des matériaux carbonés par la technique de réplique⁹.

De nombreux carbones poreux avec des tailles de pores uniformes ont été obtenus en utilisant des moules inorganiques variés. Ces carbones peuvent être macroporeux, mésoporeux ou microporeux.

Ces dernières années, la littérature concernant les matériaux carbonés obtenus par cette technique est abondante. Les différents moules utilisés sont des argiles^{10,11} (préparation de film de graphite par carbonisation d'un polymère), des sphères de silice¹², des mousses de silice¹³, des films d'oxyde d'aluminium^{14,15}, des zéolithes^{16,17,18} et des silices mésoporeuses à porosité organisée.

II.2. Répliques carbonées de silice mésoporeuses à porosité organisée

Dans nos jours, il existe de nombreux matériaux siliciques mésostructurés ayant une taille de pore uniforme et une surface spécifique élevée. Les précurseurs carbonés peuvent être incorporés dans cette structure poreuse. Une carbonisation, suivie d'une élimination de la silice permet d'obtenir un matériau carboné ayant une structure poreuse.

Le matériau silicique MCM-48 a été le premier à être utilisé comme moule inorganique pour la synthèse de nouveaux carbones mésoporeux. Cette synthèse a été reportée en 1999 par deux groupes Coréens : le groupe de Lee¹⁹ et celui de Ryoo²⁰.

Le groupe de Lee¹⁹ a proposé la synthèse de matériaux carbonés en utilisant de la résine phénolique, comme précurseur carboné, introduite dans le matériau alumino-silicique AIMCM-48.

Le groupe de Ryoo²⁰ a proposé la synthèse du matériau à porosité organisée, à partir d'une solution de sucre et de la phase silicique mésoporeuse de type MCM-48.

A partir de ces travaux, la littérature concernant la synthèse de ce type de matériaux n'a cessé de croître. Actuellement, plusieurs types de matériaux siliciques (SBA-15^{21,22}, MCM-41²³, MSU-H²⁴, UVM-7²⁵, KIT-6^{26,27} ...) et précurseurs carbonés (sucrose²⁸, propylène²⁹, di vinylbenzène³⁰, alcool furfurylique³¹) ont été utilisés.

Les techniques de préparation de carbones poreux organisés peuvent donc se regrouper en deux catégories (Figure 2) :

- Un procédé dit « voie liquide » où le carbone est imprégné par voie liquide dans la matrice silicique suivi d'une carbonisation sous vide.
- Un procédé dit « voie gazeuse » qui correspond à une infiltration chimique en phase vapeur (ICPV) d'un précurseur carboné.

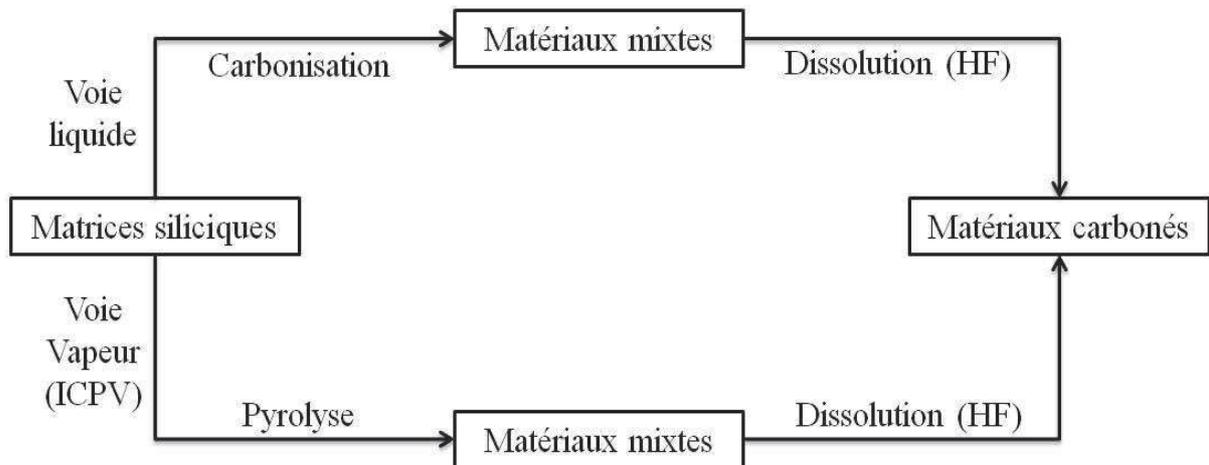


Figure 2 : Représentation schématique du procédé d'obtention des répliques carbonées organisées à porosité contrôlée par deux méthodes d'infiltration différentes du précurseur carboné.

Dans le but de comparer l'activité catalytique des PMOs à celle des matériaux carbonés, nous avons choisi de synthétiser des répliques en utilisant une silice mésoporeuse de type SBA-15 comme matériau hôte silicique. La silice SBA-15 a été synthétisée selon le protocole de A. Sayari et al³².

En se référant à des travaux faits dans notre laboratoire par C. Vix-Crutel et al^{33,34,35,36}, nous avons choisi le procédé d'obtention des répliques par imprégnation en voie vapeur en utilisant le propylène comme précurseur de carbone. D'après les auteurs, cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à l'imprégnation par voie liquide : contrôle de la quantité de carbone introduit dans le réseau silicique, procédé en une seule étape (pas d'étapes de séchage), conditions expérimentales plus douce, température maximale du procédé 750°C et non 900°C comme dans le cas de procédé par voie aqueuse ce qui entraîne une contraction moindre de la matrice silicique et par conséquent une contraction du réseau carboné plus faible.

II.3. Les matériaux carbonés sulfonés et leurs applications en catalyse

Dans cette partie nous présenterons quelques études concernant la sulfonation directe des matériaux carbonés et leurs applications en catalyse hétérogène dans la conversion de carbohydrates. Le Tableau 1 résume quelques études concernant la fonctionnalisation des matériaux carbonés par des groupements SO₃H et leur utilisation comme catalyseur solide acide.

Tableau 1: Fonctionnalisation des matériaux carbonés par des groupements sulfonés et leurs applications en catalyse.

Réf	Catalyseur	Agent de sulfonation	Sites acides titrés* (mmol/g H ⁺)	Applications	Réactivité - Stabilité
37	Charbon amorphe sulfoné	H ₂ SO ₄ concentré	0,71 – 0,74	Hydratation de 2,3-diméthyle-2-butène à 70°C	<ul style="list-style-type: none"> Bonne performances catalytiques Aucun test de stabilité après réaction
38	Charbon actif sulfoné AC-SO ₃ H	H ₂ SO ₄ concentré	1,63	Hydrolyse de la cellulose à 150°C	<ul style="list-style-type: none"> Rendement élevé en glucose: 40,5% Forte sélectivité en glucose : 95% Même activité et même rendement en glucose après 3 cycles
1	Charbon amorphe sulfoné C-SO ₃ H	H ₂ SO ₄ fumant	1,9	Hydrolyse de la cellulose à 150°C	<ul style="list-style-type: none"> Rendement : 64% de β-1,4-glucan Aucune lixiviation de l'espèce S Même activité catalytique après 25 réutilisations
39	Réplique mésoporeuse sulfonée (SBA-15 et alcool furfurylique)	4-benzène-diazonium sulfonate	1,70 – 1,95	Estérification de l'acide oléique avec l'éthanol à 80°C	<ul style="list-style-type: none"> Rendement : 69% d'oléate d'éthyle Même activité catalytique après plusieurs réutilisations

40	Charbon amorphe sulfoné	H ₂ SO ₄ fumant	1,5	Hydrolyse de la cellobiose à 90°C	<ul style="list-style-type: none"> • 70% de glucose après 9 h de réaction • Aucune lixiviation de soufre n'a été observée • Catalyseur réutilisable pour la réaction d'hydrolyse
41	Charbon actif sulfoné AC-SO ₃ H	H ₂ SO ₄ concentré	0,4	Hydrolyse de la cellulose à 150°C	<ul style="list-style-type: none"> • Rendement de 40,5% de glucose après 24 h de réaction • Aucune lixiviation de soufre n'a été observée • Même activité catalytique après 3 essais de recyclage
42	Charbon actif sulfoné AC-Ph-SO ₃ H	4-benzène-diazonium sulfonate	0,64	Estérification d'acide décanoïque avec l'éthanol à 70 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Bonnes performances catalytiques • Lixiviation de 34% de soufre dans le milieu réactionnel
43	Réplique mésoporeuse sulfonée (SBA-15 et sucrose)	H ₂ SO ₄ concentré	2,3	Estérification d'acide oléique avec le méthanol à 70 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Rendement de 58% d'oléate de méthyle • Aucune perte d'activité catalytique après 3 essais de recyclage
44	Carbone mésoporeux sulfoné (Starbons-300)	Mélange ClSO ₃ H/H ₂ SO ₄	1,8	Estérification d'acide oléique avec l'éthanol à 80 °C	<ul style="list-style-type: none"> • 55% d'acide oléique ont été convertis après 3 h de réaction • Lixiviation de 30% de soufre dans le milieu réactionnel • Diminution de 28% de l'activité catalytique après le premier recyclage

* : Titration par NaOH.

III. Caractérisation physico chimiques des Répliques

a. Diffraction de rayons X sur poudre

Le type structural des matériaux a été déterminé par diffraction de rayons X sur poudre. La Figure 3 présente les diffractogrammes de rayons X des SBA-15, réplique carbonée, réplique carbonée sulfonée par H_2SO_4 et $ClSO_3H$.

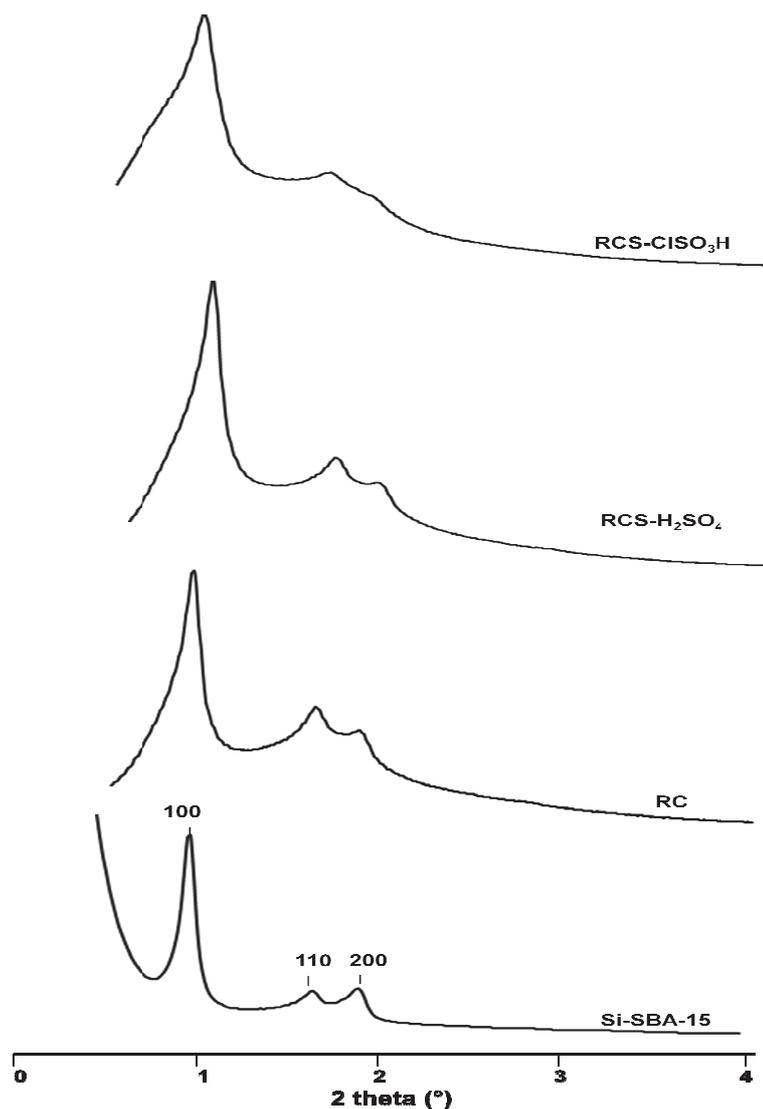


Figure 3 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de Si-SBA-15, réplique carbonée (RC), réplique carbonée sulfonée (RCS) par H_2SO_4 et $ClSO_3H$.

Le diffractogramme de diffraction X de Si-SBA-15 présente 3 pics [(100), (110) et (200)] aux bas angles indexables dans un réseau hexagonale 2D (groupe d'espace $P6mm$). Ce matériau a un arrangement hexagonal bien ordonné. Les matériaux carbonés et sulfonés présentent une structuration à l'échelle mésoscopique proche de celle des matériaux hôtes

avec un ordre à longue distance et une symétrie hexagonale. La sulfonation par l'acide sulfurique n'a pas affecté la structure hexagonale. Tandis que, une distribution plus large est observée dans le cas de la sulfonation par l'acide chlorosulfonique. Une diminution de paramètre de maille est observée pour les matériaux carbonés par rapport au matériau silicique (Tableau 2).

b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K des Si-SBA-15, réplique carbonée, réplique carbonée sulfonée par H_2SO_4 et $ClSO_3H$ sont présentés respectivement sur la Figure 4. Les caractéristiques poreuses des matériaux déduites de ces isothermes, ainsi que les paramètres de maille déduits du diffractogramme de rayons X et les % de soufre déterminés par analyse chimique, sont rassemblées dans le Tableau 2.

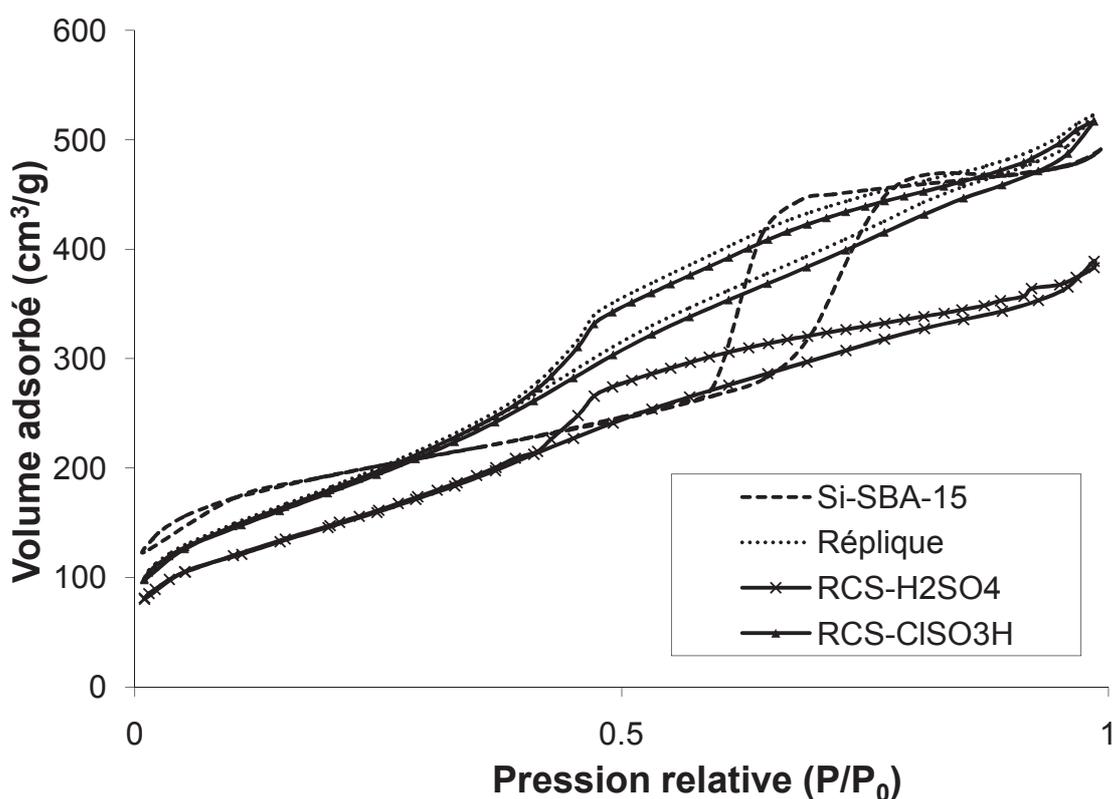


Figure 4 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K SBA-15, réplique carbonée (RC), réplique carbonée sulfonée (RCS) par H_2SO_4 et $ClSO_3H$.

Tableau 2 : Caractéristiques principales de Si-SBA-15, de sa réplique carbonée (RC) et de ses répliques carbonées sulfonées (RCS) par H₂SO₄ et ClSO₃H: paramètres de maille déduit des DRX, surfaces spécifiques, tailles de pores et volumes poreux déterminés par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K et % de soufre.

Echantillons	a ^a (Å)	S _{BET} ^b (m ² /g)	V _p ^c (cm ³ /g)	D _{BJH} ^d (Å)	Soufre (%wt) ^e
Si-SBA-15	98	701	0,57	62	-
RC	90	671	0,42	78	-
RCS par H ₂ SO ₄	83	546	0,41	56	2,43
RCS par ClSO ₃ H	82	661	0,42	77	1,86

^a : Paramètre de maille.

^b : Surface spécifique BET.

^c : Volumes poreux.

^d : Taille de pore mesurée à partir de la branche de désorption de l'isotherme en utilisant la méthode BJH.

^e : obtenue par analyse élémentaire.

La réplique carbonée présente une surface spécifique élevée proche de celle de la matrice silicique. Mais, sa porosité est distribuée plus largement que dans le matériau hôte silicique (Figure 4). Une faible contraction du réseau est observée (8%) ; cette contraction est attribuée au traitement thermique subi par la matrice silicique lors de la formation du carbone.

L'isotherme de la réplique carbonée sulfonée par l'acide chlorosulfonique ((RCS-ClSO₃H) présente une marche similaire à celle de la réplique carbonée avant sulfonation (RC). Ce résultat est confirmé par des caractéristiques texturales similaires, la surface spécifique S_{BET}, le diamètre de pores déterminé par la méthode BJH à partir de la branche de désorption et le volume poreux total V_p sont semblables pour les deux matériaux (RCS-ClSO₃H : S_{BET} = 661 m²/g, D_{BJH} = 77 Å, V_p = 0,42 cm³/g ; RC : S_{BET} = 671 m²/g, D_{BJH} = 78 Å, V_p = 0,42 cm³/g). Cela suggère que la sulfonation a eu lieu sur la surface extérieure des particules et/ou à l'entrée des pores sans altération de l'accessibilité.

L'isotherme de la réplique carbonée sulfonée par l'acide sulfurique concentrée (RCS-H₂SO₄) présente une marche à une pression relative P/P₀ légèrement inférieure à celle de la

réplique carbonée avant sulfonation (RC) révélant une diminution importante de la taille de pore D_{BJH} lors du processus de sulfonation ($D_{BJH} = 56 \text{ \AA}$), de même la surface spécifique et le volume poreux de matériau sulfoné ($S_{BET} = 546 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_p = 0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$) sont inférieurs à ceux du matériau non sulfoné. Cette modification des caractéristiques texturales n'est pas en accord avec la persistance de l'organisation observée par la DRX. Cependant, ce matériau possède une quantité plus élevée en soufre (2,43 %wt) par rapport au RCS-SO₃H (1,86 %wt). L'insertion de cette grande quantité de soufre est à l'origine des modifications texturales observées, mais ces groupements n'ont pas affecté la structure hexagonale des matériaux.

c. Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB des Si-SBA-15, réplique carbonée, réplique carbonée sulfonée par H₂SO₄ et ClSO₃H sont présentés sur la Figure 5.

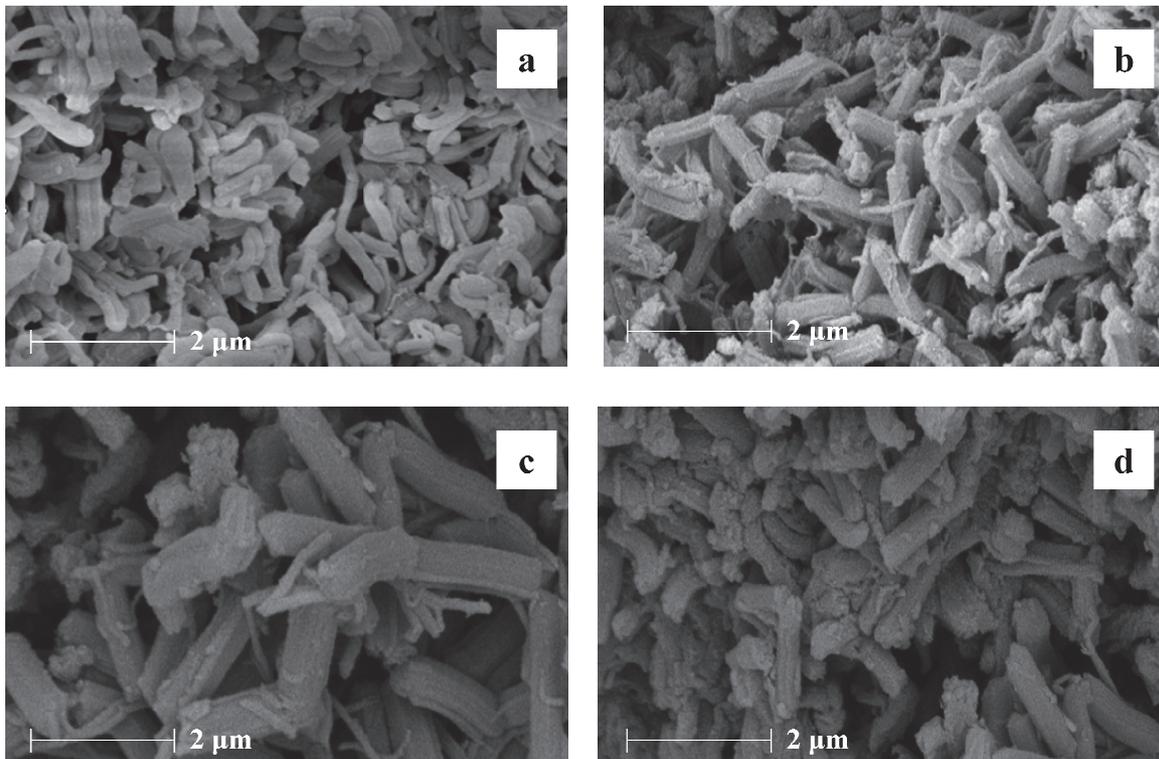


Figure 5 : Clichés MEB des Si-SBA-15 (a), réplique carbonée (b), réplique carbonée sulfonée par H₂SO₄ (c) et ClSO₃H (d).

Le matériau carboné final préserve à l'échelle macroscopique la morphologie de la matrice silicique, ainsi que les matériaux sulfonés présentent des agrégats de bâtonnets semblables au matériau parent (RC).

IV. Caractérisation des propriétés acides des Répliques

La teneur en soufre des matériaux a été obtenue par analyse élémentaire et les propriétés acides par adsorption de NH_3 suivie par calorimétrie couplée à la volumétrie pour obtenir une mesure précise du nombre total de sites acides et de leur force via la détermination des enthalpies d'adsorption de NH_3 . Les courbes de calorimétrie montrant l'évolution de la chaleur d'adsorption d'ammoniac à 80°C avec le recouvrement en NH_3 sur les répliques carbonées sulfonées sont présentées dans la Figure 6.

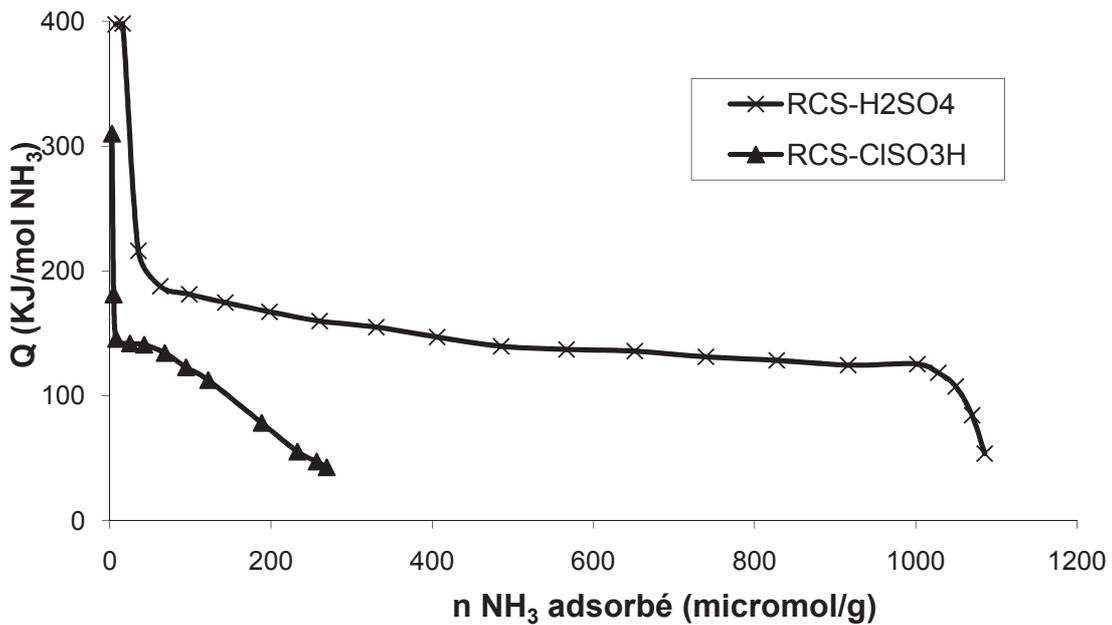


Figure 6: Chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac des répliques carbonées sulfonées (RCS) par H_2SO_4 et ClSO_3H en fonction du recouvrement en NH_3 .

Les courbes calorimétriques montrent la présence de quelques sites acides très forts dosés lors des premiers ajouts d'ammoniac. La courbe calorimétrique de la réplique carbonée sulfonée par H_2SO_4 (RCS- H_2SO_4) présente un quasi plateau entre 180-160 kJ/mol et correspond à la chimisorption de l'ammoniac sur des sites acides forts et homogènes en force, puis lorsque le recouvrement dépasse 1000 micromol/g, la chaleur différentielle d'adsorption tombe à des valeurs inférieures à 80 kJ/mol, ce qui marque la fin de la chimisorption. La réplique carbonée sulfonée par ClSO_3H (RCS- ClSO_3H) possède des sites acides nettement plus hétérogènes en force avec une diminution progressive de la chaleur différentielle sans marquer de plateau.

Le Tableau 3 rassemble les chaleurs moyennes à demi-recouvrement ainsi que le nombre de sites total ($Q_{diff} > 80$ kJ/mol) et le nombre de sites plus forts ($Q_{diff} > 100$ kJ/mol).

Tableau 3: Caractéristiques acides des répliques carbonées sulfonées (RCS) par H_2SO_4 et $ClSO_3H$: Teneur en soufre, nombre de sites acides et Chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac obtenue à partir de l'adsorption de NH_3 à $80^\circ C$ suivie par calorimétrie.

Catalyseur	Teneur en soufre ^a (mmol/g)	Adsorption de NH_3 suivie par calorimétrie				
		Q_{diff} NH_3 ^b (kJ/mol)	Acidité totale $Q_{diff} > 80$ kJ/mol		Acidité forte et moyenne $Q_{diff} > 100$ kJ/mol	
			Quantité totale H^+ (mmol/g)	Rapport molaire H^+/S	Quantité H^+ f,m (mmol/g)	Rapport molaire H^+ f,m /S
RCS- H_2SO_4	2,43	180 (390*)	1,08	1,42	1	1,31
RCS- $ClSO_3H$	1,86	140 (310*)	0,22	0,38	0,19	0,33

^a : obtenue par analyse élémentaire

^b : Chaleur moyenne à mi-recouvrement

* : Chaleur initiale

Le rapport molaire H^+/S est plus grand que l'unité dans le cas de RCS- H_2SO_4 , indiquant la présence des sites acides autre que SO_3H , voire la présence de deux sites par S ou simplement la présence de groupements carboxyliques, sites déjà mentionnés dans la littérature^{37,1}. Mais dans ce dernier cas, une force acide plus faible serait attendue.

La réaction de déshydratation de l'isopropanol (IPA) est un test classique d'évaluation des propriétés acido-basiques des catalyseurs^{45,46}. La Figure 7 présente les vitesses spécifiques de déshydratation de l'IPA obtenues avec les deux répliques sulfonées.

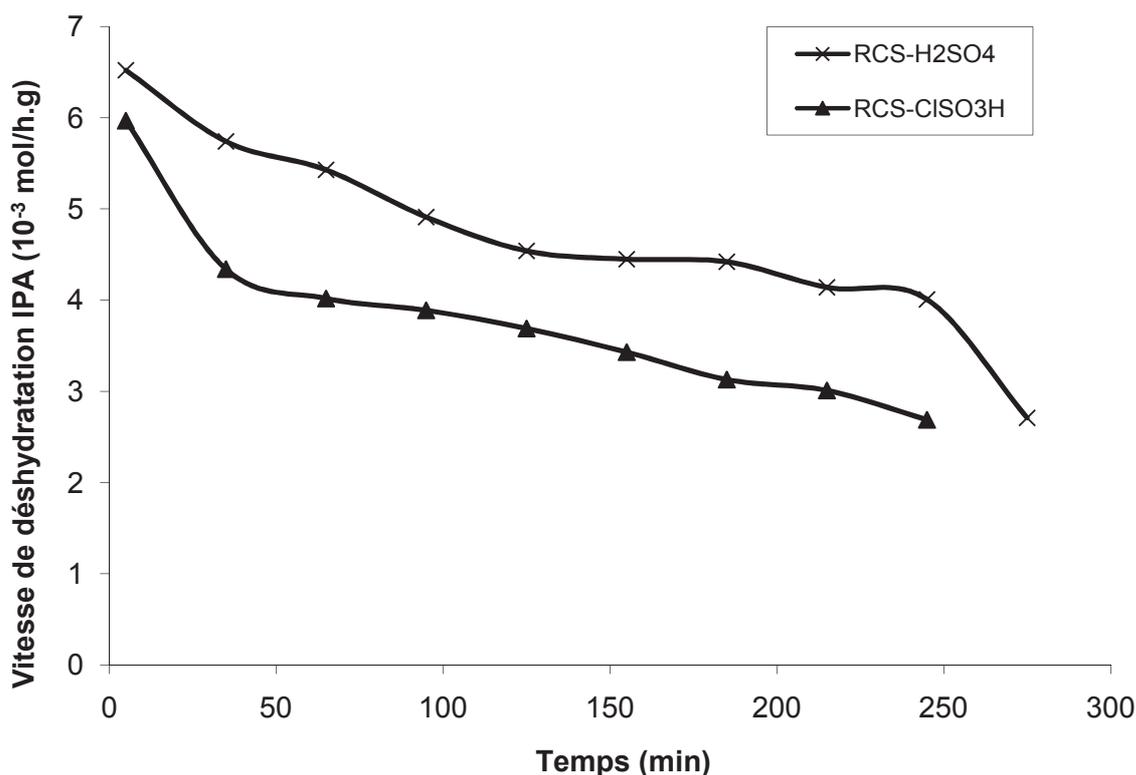


Figure 7 : Vitesse de déshydratation d'IPA en fonction de temps en présence des répliques carbonées sulfonées (RCS) par H₂SO₄ et ClSO₃H.

Conditions: T_{réaction}=120°C, P_{IPA}= 8,7 torrs dilué dans N₂, débit total=2 l/h, m_{cata}= 100 mg

Les deux matériaux montrent une diminution progressive de performance catalytique avec le temps. Les résultats obtenus pour les différents matériaux sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Vitesses initiales de déshydratation de l'IPA en présence des répliques carbonées sulfonées (RCS) par H₂SO₄ et ClSO₃H.

Catalyseur	Quantité totale des sites acides (mmol/g) ^a	V _{disp} IPA (mmol IPA/h.g) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
RCS-H ₂ SO ₄	1,08	6,7	6
RCS-ClSO ₃ H	0,22	6,4	29

Conditions expérimentales : 0,1 g catalyseur ; débit total : 2L/h, 150°C, gaz porteur : azote.

^a : Obtenue par l'adsorption de NH₃ suivie par calorimétrie.

^b : Vitesse initiale de déshydratation de l'IPA.

^c : Activité par site acide, calculés à partir des vitesses initiales et de la densité totale des sites acides mesurée par calorimétrie.

Les deux répliques présentent des vitesses initiales de déshydratation de l'IPA du même ordre de grandeur mais en se basant sur l'activité par site actif (TOF), le RCS-ClSO₃H est plus actif que le RCS-H₂SO₄. Ces deux catalyseurs ayant des propriétés acides différentes en termes de densité, force et nombre de sites, il semblerait alors qu'une densité faible de sites acides de force moyenne favorise la déshydratation de l'IPA. Le TOF de RCS- ClSO₃H n'est pas comparable à celle des PMOs sulfonés par le même acide, ces catalyseurs ont donné des valeurs > 100 h⁻¹, à plus basse température, 120°C (Chapitre IV, paragraphe V). Cette différence au niveau de l'activité pourrait non seulement résulter de différences au niveau de l'acidité mais aussi dépendre de l'hydrophobicité du matériau catalytique.

V. Hydrolyse de la cellobiose et étude de la stabilité des catalyseurs

Les répliques carbonées sulfonées ont été appliquées à l'hydrolyse de la cellobiose, ce qui nous a permis de comparer l'effet de la structure sur l'activité catalytique et sur la stabilité des deux types de matériaux carbonés sulfonés par deux agents différents.

V.1. Hydrolyse de la cellobiose

L'ensemble des tests catalytiques a été réalisé à 150°C, pendant 4 heures sous 10 bars He. Le Tableau 5 présente les résultats de conversion de la cellobiose en présence des répliques carbonées.

Tableau 5 : Taux de conversion de la cellobiose en présence des matériaux carbonés sulfonés.

Echantillons	Taux de conversion cellobiose (%)	Rendement en glucose (%)	Sélectivité
Sans catalyseur	17	14	82
RCS-H ₂ SO ₄	66	55	83
RCS-ClSO ₃ H	46	45	98

Conditions expérimentales : 0,2 g cellobiose, 0,02 g catalyseur, 20 ml H₂O, 10 bars He, 150°C, 4h.

Dans ces conditions, la réplique carbonée sulfonée par l'acide sulfurique a été plus efficace que la réplique carbonée sulfonée par l'acide chlorosulfonique. La supériorité de la réplique carbonée sulfonée par H₂SO₄ n'est pas surprenante si l'on tient compte de sa teneur

en sites acides plus élevée et la force acide plus élevée de ses sites. On peut aussi noter la sélectivité élevée en glucose, > 80%. La sélectivité plus élevée de la réplique RCS-ClSO₃H peut simplement s'expliquer par le niveau de conversion plus faible.

V.2. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs

Pour étudier la stabilité des matériaux carbonés sulfonés lors de la réaction de conversion de la cellobiose, nous avons déterminé la quantité de soufre qui est passée de la phase solide du catalyseur dans la phase liquide (lixiviée).

Les teneurs en soufre sont obtenues par analyse élémentaire de la solution après filtration du catalyseur solide. Les valeurs obtenues sont comparées à la quantité de soufre contenue dans la masse de catalyseur solide introduite dans le milieu réactionnel, ce qui permet de déterminer le taux de lixiviation de soufre dans la solution. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Lixiviation de soufre après la réaction d'hydrolyse de la cellobiose à 150°C durant 4 heures.

Echantillons	Soufre (%wt) ^a	Concentration théorique de soufre (mg/L) ^b	Concentration de soufre après réaction (mg/L) ^c	Lixiviation de soufre (%)
RCS-H ₂ SO ₄	2,43	26,45	25,5	100
RCS-ClSO ₃ H	1,86	20,12	16,9	84

^a : obtenue par analyse élémentaire de matériau solide.

^b : calculé à partir de % massique de soufre du catalyseur en supposant une lixiviation totale de soufre dans la solution.

^c : obtenue par analyse élémentaire du liquide filtré après réaction.

Quel que soit le type de sulfonation, une lixiviation importante de soufre a été observée : 100% et 84% respectivement pour RCS-H₂SO₄ et RCS-ClSO₃H ce qui suggère l'instabilité de ces matériaux dans les conditions appliquées. En fait, ces résultats de lixiviation sont surprenants puisque dans les pluparts des publications³⁸⁻⁴⁰ portant sur les matériaux carbonés sulfonés, de bonnes stabilités sont généralement reportées, voire, ils ont été réutilisés dans plusieurs cycles. Cependant, quelques publications^{42,43} ont mentionné des lixiviations de soufre autour de 30%. Dans la plupart des études, des milieux non aqueux et des charbons sulfonés par l'acide sulfurique ont été utilisés. Pour confirmer si la méthode de

réplique joue un rôle sur la stabilité des catalyseurs, nous avons synthétisé des charbons amorphes sulfonés similaires à la littérature¹. Dans les mêmes conditions hydrothermales (150°C) et contrairement aux travaux publiés, une lixiviation de 58% a été observée. La lixiviation est due à l'instabilité de fonctions sulfonées acides dans les conditions de réaction.

V.3. Essais de stabilisation des catalyseurs

Dans le but de stabiliser ces catalyseurs en renforçant les liaisons C-S, un traitement thermique à deux différentes températures 200°C et 300°C, sous azote durant 3 heures, est appliqué aux catalyseurs. Les conversions de la cellobiose et les rendements en glucose pour les répliques carbonées sulfonées (RCS) par H₂SO₄ et ClSO₃H sont présentés sur la Figure 8.

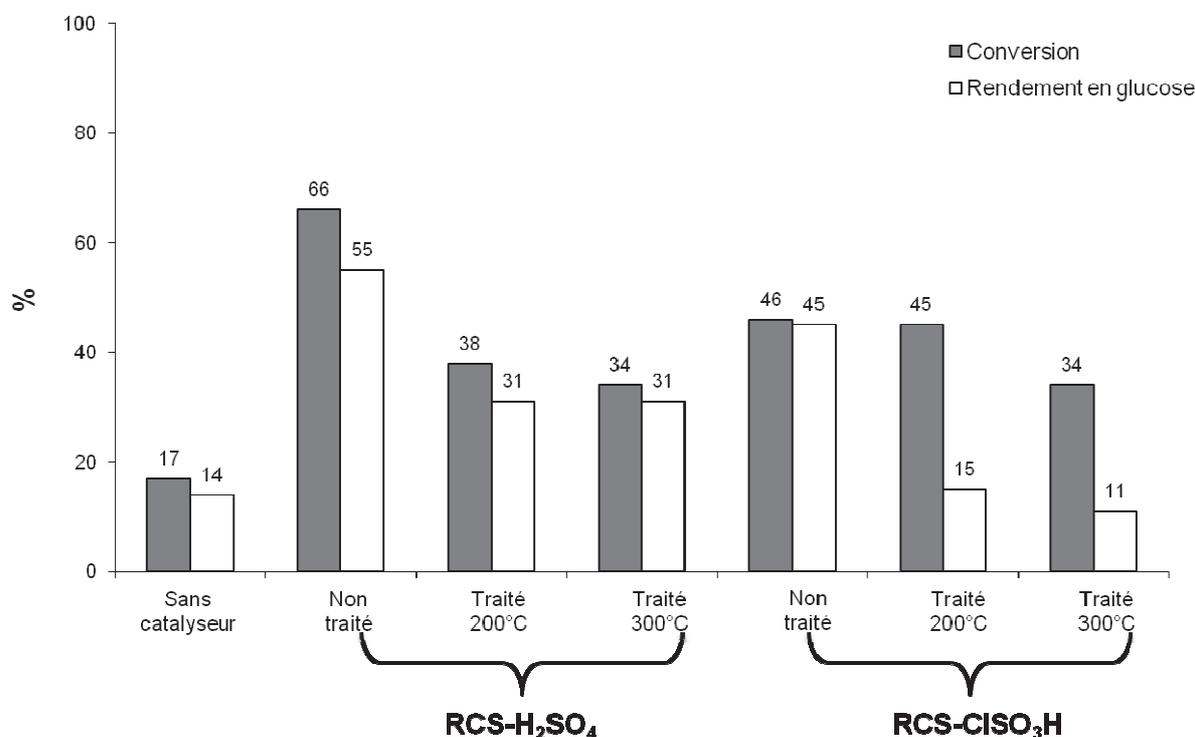


Figure 8 : Conversion de la cellobiose et rendement en glucose pour les répliques carbonées sulfonées (RCS) par H₂SO₄ et ClSO₃H. Influence d'un traitement thermique. Conditions : 0,2 g cellobiose, 0,02 g catalyseur, 20 ml H₂O, 10 bars He, 150°C, 4 h.

Le traitement thermique a affecté l'activité catalytique des catalyseurs. La réplique carbonée sulfonée par H₂SO₄ a subi une diminution de conversion de 60% à 38% et 34% suite au traitement à 200°C et 300°C, sans modification sensible de la sélectivité en glucose. Dans le cas de la réplique sulfonée ClSO₃H : on passe de 46% de conversion pour le solide non

traité à respectivement 45% et 34 % après traitement thermique à 200°C et 300°C respectivement. On note une baisse drastique de la sélectivité en glucose.

L'effet attendu d'un traitement thermique peut se situer au niveau du renforcement des liaisons C-S ou de l'élimination d'espèces S. Les résultats de lixiviation du S obtenus sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Lixiviation de soufre pour les répliques carbonées sulfonées (RCS) traités thermiquement et suite à la réaction d'hydrolyse de la cellobiose à 150°C pendant 4 h.

Echantillons		Soufre (%wt) ^a	Concentration théorique de soufre (mg/L) ^b	Concentration de soufre après réaction (mg/L) ^c	Lixiviation de soufre (%)
	Non traité	2,43	26,45	25,5	100
RCS-H ₂ SO ₄	Traité à 200°C	0,31	3,77	1,5	44
	Traité à 300°C	0,3	3,88	0,7	18
	Non traité	1,86	20,12	16,9	84
RCS-ClSO ₃ H	Traité à 200°C	0,36	3,7	0,6	16
	Traité à 300°C	0,3	3,2	0,3	9

^a : obtenue par analyse élémentaire de matériau solide.

^b : calculé à partir de % massique de soufre dans le solide en supposant une lixiviation totale de soufre dans la solution.

^c : obtenue par analyse élémentaire du liquide filtré après réaction.

D'après l'analyse élémentaire des matériaux solides, le traitement thermique a éliminé une grande quantité du soufre présent dans le catalyseur, mais les éléments restant sont plus stables : les pourcentages de lixiviation de soufre ont sensiblement diminué. Le meilleur résultat est obtenu avec la réplique mésoporeuse carbonée sulfonée par H₂SO₄ (RCS-H₂SO₄) traitée à 300°C donnant 34% de conversion de cellobiose, 91 % de sélectivité en glucose et plus que 18% de perte de soufre après réaction. La réplique RCS-ClSO₃H traité à 300°C, présente une teneur en S équivalente après un traitement à 300°C mais elle est plus résistante à la lixiviation (perte de 9% du S). Par contre elle paraît moins sélective en glucose dans les conditions d'hydrolyse utilisées. Ce résultat montre l'effet de la nature de l'agent de

sulfonation et d'un traitement thermique en vue de renforcer la stabilité de des espèces sulfonées.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la préparation et la caractérisation des répliques carbonées, en utilisant un matériau SBA-15 comme matrice silicique hôte d'une infiltration chimique en phase vapeur (ICPV), en utilisant le propylène comme source de carbone. La sulfonation a ensuite été réalisée par l'acide chlorosulfonique et l'acide sulfurique.

L'activité catalytique de ces matériaux a été évaluée dans la réaction d'hydrolyse de la cellobiose en glucose à 150°C. Des bonnes performances ont été obtenues avec des rendements compris entre 45 et 78% au bout de 4 heures de réaction à 150°C, cependant les études de stabilité des groupements sulfonés ont montré une lixiviation importante du soufre.

Il a été montré qu'un pré-traitement thermique des matériaux conduit à une diminution de l'activité catalytique dans l'hydrolyse de la cellobiose, mais un gain de stabilité est obtenu.

Le meilleur résultat en terme d'activité/stabilité a été obtenu avec la réplique mésoporeuse carbonée sulfonée par H₂SO₄ (RCS-H₂SO₄), traité à 300°C : elle s'est montrée active et très sélective en glucose avec *seulement 18%* de perte de soufre dans le milieu réactionnel. Ce traitement thermique n'est pas très connu pour la stabilisation de répliques mésoporeuses carbonées sulfonées, la plupart des publications utilisent des lavages à l'eau chaude pour enlever l'excès d'agent de sulfonation utilisé sans aucun essai de stabilisation. Cependant dans notre travail, nous sommes arrivés à améliorer la stabilité des groupes sulfonés par traitement thermique après plusieurs lavages dans l'eau bouillante.

En terme d'activité les PMOs sulfonés restent plus actifs que les répliques mésoporeuses carbonées sulfonées soit en phase hydrothermale *ou gazeuse* (avec des TOF 4 fois plus élevés). Mais en termes d'activité/stabilité la réplique mésoporeuse carbonée sulfonée par H₂SO₄ (RCS-H₂SO₄) et traitée à 300°C a été le meilleur catalyseur pour des réactions en milieu hydrothermale.

VII. Références bibliographiques

-
- ¹ S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12787-12793
- ² T.R. Gaffney, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, 1, 69.
- ³ R.C. Bansal, F. Stoeckli, *Active Carbon. Marcel Dekker. New York: 1998.*
- ⁴ R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and applications. Wiley-Interscience, New York: 2003.*
- ⁵ M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon* **2003**, 41, 267.
- ⁶ M.A. Lillo-Rodenas, D. Lozano-castello, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon* **2001**, 39,751.
- ⁷ J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, *Carbon* **1998**, 36, 377.
- ⁸ A.H. Lu, B. Spliethoff, F. Schuth, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 5314-5319.
- ⁹ B. Lebeau, J. Parmentier, M. Soulard, C. Fowler, R. Zana, C. Vix-Guterl, J. Patarin, *C. R. Chimie* **2005**, 8, 597–607.
- ¹⁰ P.M. Barata-Rodrigues, T.J. Mays, G.D. Moggridge, *Carbon* **2003**, 41, 2231.
- ¹¹ C.J. Meyers, S.D. Shah, S.C. Patel, R.M. Sneeringer, C.A. Bessel, N.R. Dollahon, R.A. Leising, E.S. Takeuchi, *Journal of physical Chemistry B* **2001**, 105, 2143.
- ¹² S.B. Yoon, I.S. Shin, J.S. Yu, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, 1278.
- ¹³ J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 5146.
- ¹⁴ T. Kyotani, L.F. Tsai, A. Tomita, *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 1427.
- ¹⁵ T. Kyotani, L.F. Tsai, A. Tomita, *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 2109.
- ¹⁶ J. Parmentier, V. valtchev, F. Gaslain, L. Tosheva, C. Ducrot-Boisgontier, J. Moller, J. Patarin, C. Vix-Guterl, *Carbon* **2009**, 47, 1066.
- ¹⁷ L. Liu, D. Ma, H. Zheng, X. Li, M. Cheng, X. Bao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 110, 216.
- ¹⁸ Y. Zhuxian, X. Yongde, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1673-9.
- ¹⁹ J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K.B. Kim, *Chem. Commun* **1999**, 2177.
- ²⁰ R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7743.
- ²¹ N. D. Lysenko, M. V. Opanasenko, P. S. Yaremov, A. V. Shvets, V. G. Il'in, *Theoretical and Experimental Chemistry* **2010**, 46, 51-57.
- ²² Z. Guo, W.W. Zhang, L.F. Wang, Z. Gao, *Xiandai Huagong* **2006**, 26, 95-98.
- ²³ Y. Xia, R. Mokaya, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 1553-1560.
- ²⁴ Y. Jung, S. Kim, S.J. Park, J.M. Kim, *Colloids and Surfaces*, **2008**, 313, 167-170.
-

-
- ²⁵ M. Perez-Cabero, F.A. Esteve-Turrillas, D. Beltran, P. Amoros, *Solid State Sciences* **2010**, 12, 15-25.
- ²⁶ F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136
- ²⁷ T. W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7601.
- ²⁸ S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kurk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 4640.
- ²⁹ F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, E. Geissler, F. Bley, F. Livet, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, J. Parmentier, M. Reda, J. Patarin, M. Iliescu, J. Werckmann, *Langmuir* **2003**, 19, 4303-4308.
- ³⁰ S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.S. Yu, *Chem. Comm.* **2001**, 559.
- ³¹ S. Alvarez, A.B. Fuertes, *Carbon* **2004**, 42, 423.
- ³² A. Sayari, B.-H. Han and Y. Yang, *JACS*, 2004, 126, 14348-14349.
- ³³ C. Vix-Guterl, S. Boulard, J. Parmentier, J. Werckmann, J. Patarin, *Chem. Lett.* **2002**, 1062.
- ³⁴ C. Vix-Guterl, S. Saadallah, L. Vidal, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2535-2539.
- ³⁵ J. Parmentier, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, M. Reda, M. Illiescu, J. Werckmann, J. Patarin, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 262-263.
- ³⁶ J. Parmentier, S. Saadallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 139-146.
- ³⁷ M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3039-3045.
- ³⁸ A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* **2008**, 10, 1033-1037.
- ³⁹ R. Liu, X. Wang, X. Zhao, P. Feng, *Carbon* **2008**, 46, 1664- 1669.
- ⁴⁰ M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *Langmuir* **2009**, 25, 5068–5075.
- ⁴¹ A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Top Catal* **2009**, 52, 801–807.
- ⁴² X.Y. Liu, M. Huang, H.L. Ma, Z.Q. Zhang, J.M. Gao, Y.L. Zhu, X.J. Han, X.Y. Guo, *Molecules* **2010**, 15, 7188-7196.
- ⁴³ L. Peng, A. Philippaerts, X. Ke, J. Van Noyen, F. De Clippel, G. Van Tendeloo, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Catalysis Today* **2010**, 150, 140–146.
- ⁴⁴ A. Aldana-Pérez, L. Lartundo-Rojas, R. Gomez, M.E. Nioo-Gomez, *Fuel* **2012**, 100, 128–138.
- ⁴⁵ B. Chelighem, S. Launay, N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, *J Chim Phys* **1997**, 94, 1831-1837.
- ⁴⁶ A. Ouqour, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc.* **1993**, 89, 3151-3155.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif général de ce travail a consisté à étudier l'élaboration de matériaux poreux sulfonés et de faire une évaluation comparée de leurs performances catalytiques.

Une première partie présente, la préparation et la caractérisation des organosilicates mésoporeux périodiques sulfonés de type SBA-15, SBA-1 et KIT-6 par co-condensation de 1,4-bis (triéthoxysilyl) benzène (BTEB). Les matériaux ont été acidifiés suivant des voies différentes à l'aide de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS)/H₂O₂ ou d'acide chlorosulfonique (ClSO₃H) comme agent de sulfonation. Ces matériaux ont été utilisés comme catalyseur de la réaction d'hydrolyse de la cellobiose en glucose en conditions eau surchauffée.

L'effet de la méthode de sulfonation sur les performances catalytiques a été étudié sur les PMOs de la famille SBA-15, où des Ph-SBA-15-SO₃H nommés « sulfonés », « greffés » et « *in situ* », selon la méthode de préparation, ont été comparés. Les Ph-SBA-15-SO₃H synthétisés ont des tailles de pore de l'ordre de 50 Å et les quantités totales de sites acides titrées par l'adsorption de NH₃ suivie par calorimétrie sont égales à 0,35, 0,4 et 0,65 mmol/g pour les matériaux greffé, *in situ* et sulfoné respectivement. Les analyses XPS confirment que la sulfonation par ClSO₃H n'a pas donné majoritairement des groupements aromatiques sulfonés, ce qui est en contraste avec la littérature.

Néanmoins, de bonnes performances ont été obtenues dans l'hydrolyse de la celliobiose avec des rendements compris entre 19 et 74% au bout de 4 heures à 150°C. Le matériau obtenu par sulfonation directe par ClSO₃H a été le meilleur catalyseur en termes d'activité. Mais dans ce cas en particulier, les études de stabilité des groupements sulfonés ont montré que la réaction se déroule de façon homogène en raison de la lixiviation totale du soufre.

Les catalyseurs préparés en utilisant un groupement mercapto-propyle suivie d'une oxydation, ont subi un prétraitement (lavage eau surchauffée à 150°C). Ce prétraitement a conduit à une diminution de leur efficacité dans l'hydrolyse de la cellobiose, mais un gain de stabilité a été obtenu, permettant le recyclage de ces matériaux.

Une réaction modèle de déshydratation de l'isopropanol (IPA) a été effectuée en phase gazeuse. Il a été montré que ces catalyseurs sont plus stables en phase gazeuse.

Dans le but d'étudier l'effet de la structure sur les performances catalytiques, deux structures cubiques différentes, *Pm3n* et *Ia3d*, correspondant à des matériaux de type

SBA-1 et KIT-6 ont été synthétisées puis sulfonées par ClSO_3H et comparées au Ph-SBA-15- SO_3H sulfoné. De plus, comme le matériau sulfoné a donné les meilleures activités catalytiques, mais il été instable, l'objectif était aussi de synthétiser d'autres types des matériaux sulfonés et les stabiliser.

Le Ph-SBA-1- SO_3H sulfoné a une taille de pore de 30 Å et une quantité totale des sites acides de 0,25 mmol/g, tandis que le Ph-KIT-6- SO_3H sulfoné a une taille de pore de 50 Å et une quantité totale des sites acides de 0,5 mmol/g. Ces matériaux sulfonés, bien qu'actifs et sélectifs dans l'hydrolyse de la cellobiose, ont donné de moins bonnes performances en termes de conversion et rendement que celles obtenues avec la structure hexagonale $p6mm$ (Ph-SBA-15- SO_3H sulfoné). Cependant, quel que soit le type de matériau, une lixiviation totale de soufre a été obtenue.

Afin de stabiliser ces catalyseurs en renforçant les liaisons avec les atomes de soufre au sein des matériaux, un prétraitement thermique sous azote a été appliqué sur Ph-KIT-6- SO_3H sulfoné à des températures de 200°C à 400°C. Cependant, même après ces prétraitements, les Ph-PMOs- SO_3H sulfonés se sont montrés instables dans des conditions hydrothermales avec une lixiviation totale de sa teneur en soufre réalisant alors la réaction en phase homogène. L'étude de la réaction de déshydratation d'isopropanol a encore montré que ces catalyseurs sont plus stables pour des réactions en phase gazeuse.

Dans une dernière partie, nous avons choisi de synthétiser des répliques carbonées de silice mésoporeuses organisées (SMO) puis de les sulfoner par l'acide chlorosulfonique ou l'acide sulfurique, afin de comparer l'activité catalytique et la stabilité des matériaux carbonés sulfonés avec les matériaux organo-siliciques sulfonés. Une SMO de type SBA-15 a été utilisée comme matrice silicique hôte pour une infiltration chimique en phase vapeur (ICPV), en utilisant le propylène comme source de carbone. Des bonnes performances ont été obtenues avec des rendements compris entre 45 et 78%, mais, de même, une lixiviation importante du soufre a été montrée. Cependant, dans le cas des matériaux carbonés sulfonés, le prétraitement thermique des matériaux a conduit à une diminution de la teneur en soufre accompagnée d'une diminution de l'activité catalytique dans l'hydrolyse de la cellobiose mais à un gain de stabilité.

En terme d'activité les PMOs sulfonés restent plus actifs que les répliques mésoporeuses carbonées sulfonées soit en phase hydrothermale ou gazeuse (avec des TOF 4 fois plus élevés), mais en termes d'activité/stabilité, la réplique mésoporeuse carbonée sulfonée par H₂SO₄, traitée à 300°C a été le meilleur catalyseur appliqué en milieu hydrothermal (très sélectif en glucose avec seulement 18% de perte de soufre dans le milieu réactionnel). Comme le meilleur résultat a été obtenu avec la réplique mésoporeuse carbonée sulfonée par H₂SO₄, nous avons essayé de sulfoner des Ph-PMOs par l'acide sulfurique, mais une destruction totale de la structure a été obtenue.

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence que la sulfonation par l'acide chlorosulfonique n'aboutit pas à des groupements aromatiques sulfonés, et que les groupements sulfonés obtenus sont instables dans des conditions hydrothermales. Les groupements sulfonés des matériaux contenant les fonctions mercapto-propyle oxydé sont plus stables et peuvent être recyclés. La sulfonation par l'acide sulfurique suivi par un lavage dans l'eau bouillante puis un prétraitement thermique à 300°C sous azote, permet d'obtenir des répliques mésoporeuses carbonées ayant le meilleur catalyseur en termes d'activité/stabilité.

Comme perspective de ce travail :

- Trouver les conditions opératoires aboutissant à des groupements sulfonés stables, dans le cas de la sulfonation directe (changement de la température, de rapports molaires ...)
- Etude de l'effet de structure sur la performance catalytique en se basant sur d'autres types de matériaux sulfonés (le début de travail sur les matériaux SBA-1 et KIT-6 greffé et *in situ* est présenté en annexe).
- Etude des performances catalytiques de ces matériaux dans des milieux organiques ou dans des conditions hydrothermales plus douces.

ANNEXE :

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
ORGANOSILICATES MESOPOREUX
SULFONES DE TYPE SBA-1 et KIT-6.**

I. Introduction

Dans le but d'étudier l'effet de la structure sur la performance catalytique, nous avons essayé de synthétiser plusieurs types des matériaux sulfonés et les stabiliser. Deux structures cubiques différentes, *Pm3n* et *Ia3d*, correspondant à des matériaux de type SBA-1 et KIT-6 ont été synthétisé puis sulfoné par l'acide chlorosulfonique et comparé au Ph-SBA-15-SO₃H sulfoné. Cependant, nous avons montré que la bonne réactivité de ces catalyseurs est en fait due à la lixiviation d'espèces soufrées et que par conséquent la réaction est catalysée par des espèces solubilisées. La lixiviation est due à l'instabilité des fonctions soufrées acides dans les conditions de réaction. Dans le chapitre III, nous avons montré que les catalyseurs préparés en utilisant un groupement mercapto-propyle sont plus stable que les matériaux sulfonés directement par l'acide chlorosulfonique.

Pour cela nous avons commencé d'étudier l'effet de la structure sur la performance catalytique, des matériaux greffé et *in situ* de type SBA-1 et KIT-6 ont été synthétisés. Les matériaux de type SBA-1 ont été caractérisés, tandis que la caractérisation des matériaux de type KIT-6 est en cours.

II. Synthèses des Ph-PMOs-SO₃H de type SBA-1 et KIT-6

a. Synthèse de Ph-SBA-1-SO₃H in situ

Même mode opératoire que pour le Ph-SBA-1¹ (Chapitre II, paragraphe III, d) à l'exception de la source de silice qui est remplacé par un mélange de BTEB et de MPTMS dans un rapport de 25%. La composition molaire de départ est : 0,75 BTEB; 0,25 MPTMS; 0,4 CTAB ; 84 HCl ; 10 H₂O₂ ; 1400 H₂O.

b. Synthèse Ph-KIT6-SO₃H in situ

Même mode opératoire que pour le Ph-KIT-6² (Chapitre II, paragraphe III, d) à l'exception de la source de silice qui est remplacé par un mélange de BTEB et de MPTMS dans un rapport de 25%. La composition molaire de départ est : 0,75 BTEB; 0,25 MPTMS ; 0,07 P123 ; 4,96 nBuOH; 1,67 HCl ; 10 H₂O₂ ; 756 H₂O.

¹ Y. Goto, S. Inagaki, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 89, 103–108.

² W. Guo, F. Kleitz, K. Choab, R. Ryoo, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 8257–8265.

c. Synthèse de Ph-SBA-1-SO₃H et de Ph-KIT-6-SO₃H greffé

Même mode opératoire appliqué pour le greffage des Ph-SBA-15 (Chapitre II, paragraphe III, e) en utilisant le Ph-SBA-1 ou le Ph-KIT-6.

III. Caractérisations physico-chimiques des Ph-SBA-1-SO₃H

a. Diffraction de rayons X sur poudre

Le type structural des PMOs a été déterminé par diffraction de rayons X sur poudre. La Figure 1 présente les diffractogrammes de rayons X des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H greffé et *in situ*.

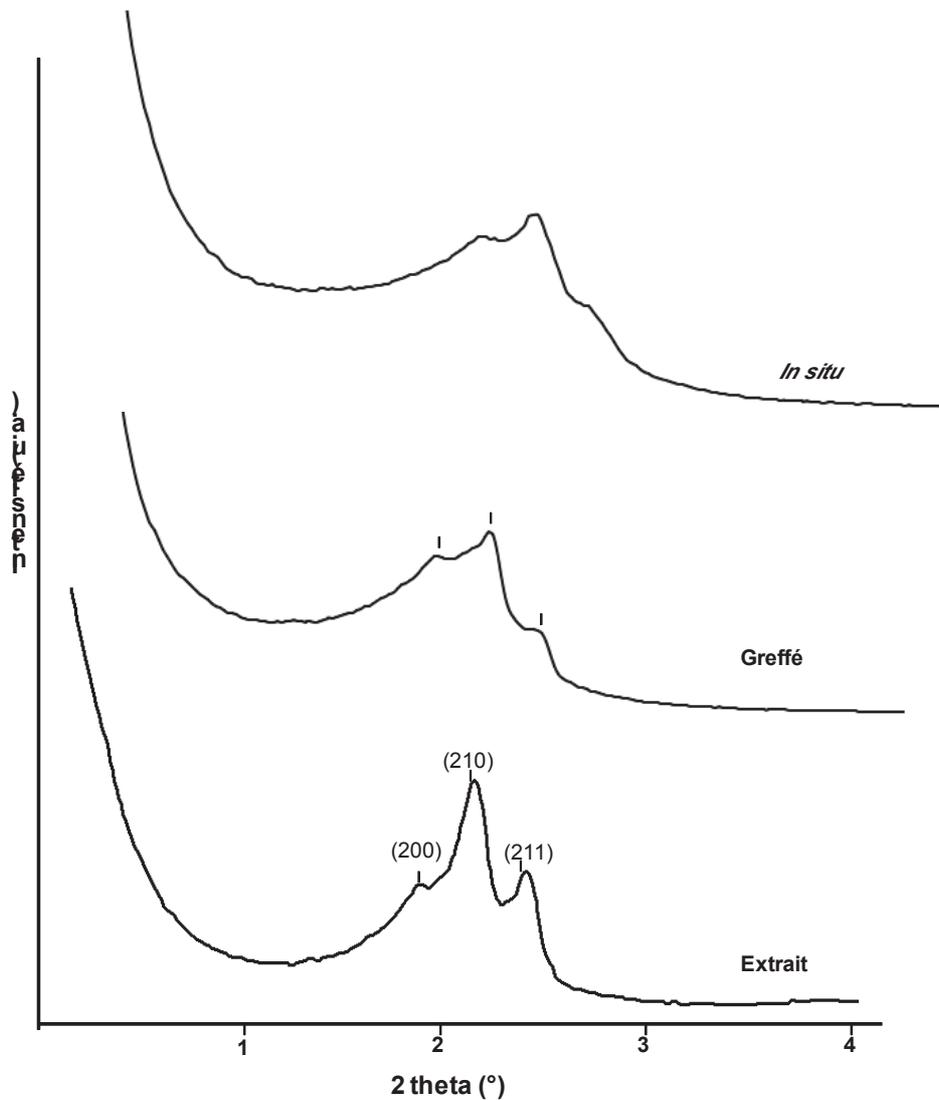


Figure 1 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des Ph-SBA-1 extrait et des Ph-SBA-1-SO₃H greffé et *in situ*.

Les diffractogrammes de diffraction X sont caractéristiques de matériaux de type SBA-1. Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon extrait présente clairement trois pics [(200), (210) et (211)] entre 1-3°, caractéristiques d'un arrangement cubique 3D-cage bien ordonné (groupe d'espace Pm3n). L'organisation du réseau poreux est un peu modifiée. L'introduction du groupement mercapto-propyle n'a pas d'influence significative sur l'arrangement cubique. Le Tableau 1 présente les distances inter-réticulaires et les paramètres de maille des matériaux.

Tableau 1 : Caractéristiques structurales des SBA-1.

Echantillons	d_{200} (Å)	d_{210} (Å)	d_{211} (Å)	a (Å)
Ph-SBA-1 extrait	44	40	36	88
Ph-SBA-1-SO ₃ H greffé	43	38	35	86
Ph-SBA-1-SO ₃ H <i>in situ</i>	42	38	35	85

Par rapport au matériau parent, un très léger décalage des pics de diffraction vers les grands angles a été observé pour les matériaux greffé et *in situ* (d_{hkl} des matériaux sont très peu inférieures à celles du matériau extrait). Ce léger décalage peut indiquer une faible contraction du réseau silicique pendant la fonctionnalisation.

b. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K ainsi que la distribution en taille de pore des Ph-SBA-1extrait et Ph-SBA-1-SO₃H greffé et *in situ* sont présentées respectivement sur la Figure 2. Les caractéristiques de la porosité des matériaux, déduites de ces isothermes sont rassemblées dans le Tableau 2.

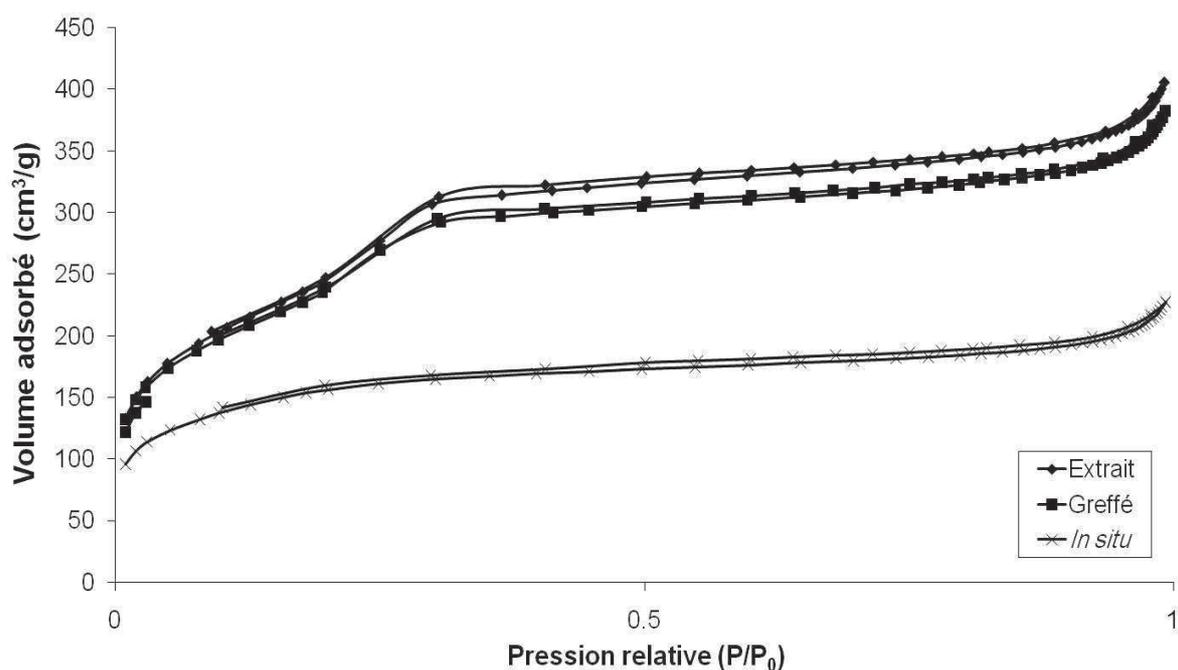


Figure 2 : Isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H greffé et *in situ*.

Tableau 2 : Caractéristiques de la porosité des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SO₃H greffé et *in situ*: surfaces spécifiques, tailles de pores et volumes poreux déterminés par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K.

Echantillons	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _p ^b (cm ³ /g)	D _{BJH} ^c (Å)	Soufre (%wt) ^d
Ph-SBA-1 Extrait	858	0,36	29	---
Ph-SBA-1-SO ₃ H greffé	823	0,32	28	0,6
Ph-SBA-1-SO ₃ H <i>in situ</i>	567	0,12	47	1,2

^a : Surface spécifique BET.

^b : Volumes poreux.

^c : Taille de pores mesurée à partir de la branche de désorption de l'isotherme en utilisant la méthode BJH.

^d: obtenu par analyse élémentaire.

Les isothermes sont de type IV caractéristique de matériaux mésoporeux. Ils présentent un saut d'adsorption pour des pressions relatives P/P₀ comprises entre 0,18 et 0,22.

Cependant, le matériau *in situ* tend vers une isotherme de type I caractéristique de petits mésopores ou supermicropores.

L'isotherme du matériau greffé présente une marche similaire à celle du matériau extrait. Ce résultat est confirmé par des caractéristiques structurales similaires, la surface spécifique S_{BET} , le diamètre de pore déterminé par la méthode BJH à partir de la branche de désorption et le Volume poreux total V_p sont semblables pour les deux matériaux (Greffé : $S_{\text{BET}} = 823 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{\text{BJH}} = 28 \text{ \AA}$, $V_p = 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$; Extrait : $S_{\text{BET}} = 858 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{\text{BJH}} = 29 \text{ \AA}$, $V_p = 0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$). Cela suggère que le greffage a eu lieu sur la surface extérieure des particules et/ou à l'entrée des pores, et que ce greffage est assez limité pour ne pas perturber la texture du solide, ce qui est en accord avec la faible teneur en soufre mesurée par analyse élémentaire (0,6 %wt).

Le procédé *in situ* conduit à un matériau avec une quantité plus importante de soufre (1,2 %wt). En comparant avec le matériau extrait, ce matériau possède une faible surface spécifique et des pores de taille plus large (*in situ* : $S_{\text{BET}} = 567 \text{ m}^2/\text{g}$, $D_{\text{JHB}} = 47 \text{ \AA}$). Le matériau *in situ* possède un volume poreux ($V_p = 0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$) plus faible que le matériau extrait en raison de l'obstruction des pores par le greffon. Néanmoins, il convient de rappeler que ces deux matériaux ne sont pas comparables entre eux étant donné leurs conditions de synthèse très différentes

c. Spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide

Les matériaux synthétisés ont été analysés par RMN du ^{13}C à l'état solide en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique, nommée ^{13}C CPMAS, dans le but de confirmer la présence du greffon. Les spectres RMN ^{13}C CPMAS des Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SH greffé sont représentés sur la Figure 3.

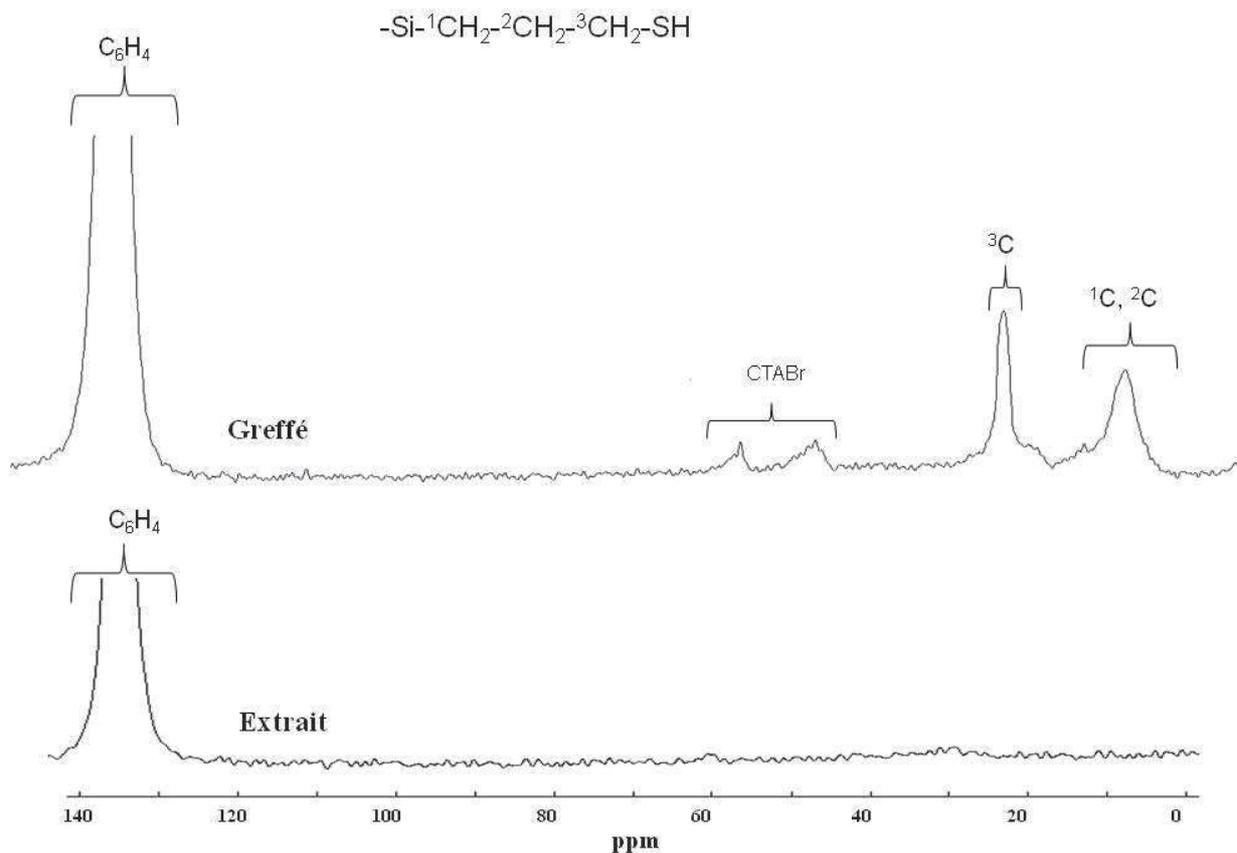


Figure 3 : Spectres RMN ^{13}C CPMAS des matériaux Ph-SBA-1 extrait et Ph-SBA-1-SH greffé.

La résonance la plus intense signalée à 130 ppm correspond aux carbones du groupement phényle $-\text{C}_6\text{H}_4-$, les autres résonances observées à 12-20 (^1C , ^2C) et 28-30 (^3C) ppm sur le spectre de matériau greffé sont attribués aux carbones du groupement propyle lié au groupement SH ($-\text{Si}-^1\text{CH}_2-^2\text{CH}_2-^3\text{CH}_2-\text{SH}$) ce qui confirme la présence et l'intégralité de ces groupements.

Matériaux à porosité contrôlée sulfonés : Synthèse, Caractérisation, Etude des propriétés catalytiques

La catalyse solide acide a été pendant longtemps l'objet d'activité de recherche intense, en particulier pour l'industrie pétrochimique. Aujourd'hui, les catalyseurs solides acides sont de plus en plus étudiés dans d'autres domaines et en particulier dans celles liées à la «chimie verte» et à la valorisation des bioressources, telles que la synthèse de biodiesel et la transformation des polysaccharides. L'objectif de la thèse est d'étudier le potentiel des matériaux poreux sulfonés ayant une porosité contrôlée dans des réactions catalysées par un acide en condition eau surchauffée telle que l'hydrolyse de la cellobiose. Dans une première partie, nous décrivons la préparation et la caractérisation des organosilicates mésoporeux périodiques sulfonés de type SBA-15, SBA-1 et KIT-6 par co-condensation de 1,4-bis (triéthoxysilyl) benzène (BTEB). Les matériaux ont été acidifiés suivant des voies différentes à l'aide de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS)/H₂O₂ ou d'acide chlorosulfonique (ClSO₃H). Leur propriété acide a été étudiée par adsorption d'NH₃ suivie par calorimétrie et par la réaction de déshydratation d'isopropanol (IPA) comme réaction modèle en phase gazeuse. Contrairement à notre attente, l'adsorption d'NH₃ suivie par calorimétrie a mis en évidence l'hétérogénéité de la force des sites suggérant la présence de sites distincts de la sulfonation. Les solides sulfonés avec l'acide chlorosulfonique ont une activité équivalente à celle de la résine sulfonée, Amberlyst 15, mais ils sont moins stables en raison de la libération des espèces de soufre. Les catalyseurs préparés en utilisant un groupement mercapto-propyle suivie d'une oxydation sont moins acides et ils ont donné des niveaux d'activité plus basse dans la réaction de déshydratation d'IPA. Pour l'hydrolyse de la cellobiose, de bonnes performances ont été obtenues à 150°C, mais, ces matériaux se sont montrés instables dans des conditions hydrothermales avec une lixiviation totale de soufre réalisant alors la réaction en phase homogène. Un lavage dans l'eau surchauffée des matériaux contenant des groupements propyles-SO₃H conduit à une diminution de leur efficacité dans l'hydrolyse de la cellobiose, mais un gain de stabilité a été obtenu, permettant le recyclage de ces matériaux. Dans une deuxième partie, des répliques carbonées sulfonées par l'acide chlorosulfonique ou l'acide sulfurique ont été synthétisées. La sulfonation par l'acide sulfurique suivi par un lavage dans l'eau bouillante puis un prétraitement thermique à 300°C sous azote, de ces matériaux aboutissent au meilleur catalyseur en termes d'activité/stabilité.

Mots clés: organosilicates mésoporeux périodiques sulfonés, répliques carbonées sulfonées, hydrolyse de la cellobiose, déshydratation d'isopropanol, catalyseur solide acide, stabilité hydrothermale.

Sulfonated ordered mesoporous materials: Synthesis, Characterization, Catalytic properties.

Catalysis with solid acids has been for a long time the subject of intense research activities, especially for the petrochemical industry. Nowadays, solid acid catalysts are more and more studied in other areas and particularly in those related to “green chemistry” and bioresources valorization such as biodiesel synthesis and now polysaccharides transformations. The present work aimed to investigate the potential of acidic ordered mesoporous materials with a controlled local environment of the acid sites for applications in acid catalyzed reactions in hot water such as cellobiose hydrolysis. First we described the synthesis of periodic mesoporous organosilicas SBA-15, SBA-1 and KIT-6 types, from the condensation of 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzene. The material was sulfonated using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane further oxidized with H₂O₂ or chlorosulfonic acid to give Brønsted solid acids which were fully characterised. Their acidic properties were studied by calorimetry of NH₃ adsorption and in the model reaction of gas phase isopropanol dehydration. The calorimetry of NH₃ adsorption has evidenced the heterogeneity of the acid strength distribution suggesting the presence of distinct sites of sulfonation contrary to our expectation. For gas phase isopropanol (IPA) dehydration, the solids sulfonated with the chlorosulfonic acid exhibited an activity equivalent to that of the sulfonated resin, Amberlyst 15, but were less stable due to sulphur species release, assumed to be sulfonated silanols. The acidic organosilicas obtained via H₂O₂ oxidation of the mercapto-propyl group are less acidic catalysts, showing a low activity for gas phase IPA dehydration. In the hydrolysis reaction, the solids were active at 150 °C however sulfur leaching analysis showed that the reaction preceded mainly homogeneously, especially for the material acidified with chlorosulfonic acid. A hot washing pre-treatment applied to the catalysts containing the sulfonated propyl groups, led to a decrease of their hydrolysis activity but along with a gain of stability allowing recycling. Second we described the synthesis of ordered mesoporous carbon and their sulfonation with chlorosulfonic acid or sulfuric acid. Sulfonation of carbon replicas with sulfuric acid followed by washing in hot water and thermal pretreatment at 300°C under nitrogen, lead to the best catalyst in terms of activity / stability.

Keywords: sulfonated periodic mesoporous organosilicas, sulfonated ordered mesoporous carbon, cellobiose hydrolysis, isopropanol dehydration, solid acid catalysts, hydrothermal stability.