

3. Méthodes expérimentales

L'objectif de ce chapitre est d'indiquer brièvement les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation employées ainsi que de décrire le montage expérimental utilisé pour évaluer l'activité catalytique des matériaux. Cette section se divise en trois parties :

- Synthèse des matériaux
- Caractérisation des matériaux
- Essais catalytiques

3.1. Synthèse des matériaux mésostructurés hybrides

3.1.1. Source des réactifs

Le 1,2-bis(triméthoxysilyl)-éthane (BTME) et le 2-(4-chlorosulfonylphényl)-triméthoxysilane (CSPTMS) proviennent de Gelest Inc. Le copolymère à trois blocs (P123), le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) ont été obtenus chez Aldrich. Tous les produits ont été utilisés tels quels sans aucune purification.

3.1.2. Synthèse de AS-MES, AS-SBA-15, Pr-SH-MES et MES

Les quatre matériaux mésostructurés hybrides suivants : « arene sulfonic mesostructured ethane-silica » (AS-MES), « arene sulfonic mesostructured SBA-15 » (AS-SBA-15), « mercaptopropyl mesostructured ethane-silica » (Pr-SH-MES) et « mesostructured ethane silica » (MES), ont été préparés en milieu acide en se basant sur les conditions de synthèse mises au point dans notre laboratoire [Hamoudi et Kaliaguine, 2003; Hamoudi et

al., 2004]. Les proportions molaires pour la synthèse des différents matériaux sont les suivantes:

- AS-MES: 1.0 BTME; 0.22 CSPTMS; 12.97 HCl; 360.50 H₂O; 0.0378 P123
- AS-SBA-15: 1.0 TEOS; 0.11 CSPTMS; 6.50 HCl; 181.84 H₂O; 0.0185 P123
- Pr-SH-MES: 1.0 BTME; 0.34 MPTMS; 17.20 HCl; 481 H₂O; 0.0426 P123
- MES: 1.22 BTME; 12.97 HCl; 360.50 H₂O; 0.0378 P123

La première étape de la synthèse consiste à dissoudre complètement l'agent structurant (P123) dans un milieu aqueux acide sous agitation et à température ambiante. Ensuite, les précurseurs organosiliciques (CSPTMS et BTME par exemple dans le cas de AS-MES) sont ajoutés à 40°C et le mélange est agité pendant 24h. La solution est ensuite placée dans une chemise en teflon, elle-même introduite dans un autoclave de 250 mL, qui est alors déposé dans une étuve à 100°C pendant 24h. Le produit obtenu est filtré, lavé à l'eau désionisée et séché à l'étuve à 60°C pendant une nuit. Le P123 est ensuite extrait du matériau par de l'éthanol acidifié par HCl (10% du volume d'éthanol) à 80°C durant 24h à l'aide d'un soxhlet.

3.1.3. Synthèse de l'échantillon PS-MES

Les matériaux AS-MES, AS-SBA-15 et Pr-SH-MES ont été obtenus par la méthode « one pot synthesis », c'est-à-dire une synthèse en une seule étape, puisque les précurseurs organosiliciques sont co-condensés avec les précurseurs des groupements fonctionnels dans ces cas. Pour obtenir le matériau PS-MES (« propyl sulfonic mesostructured ethane silica »), des étapes supplémentaires sont nécessaires. La conversion du groupement thiol (-SH) en groupement acide sulfonique (-SO₃H) est réalisée en oxydant le matériau Pr-SH-MES extrait. Typiquement, 1 g de Pr-SH-MES extrait est agité dans une solution aqueuse (40g) d'eau oxygénée H₂O₂ (30%) à température ambiante pendant 24h. La solution obtenue est alors filtrée puis lavée séparément par de l'eau distillée et de l'éthanol. Le solide est ensuite acidifié à l'aide d'une solution de 0.1 M H₂SO₄ (1 wt.%) pendant 2h. La dernière étape de la

préparation du matériau PS-MES consiste en un lavage intensif avec de l'eau distillée, jusqu'à obtention d'un pH neutre.

3.2. Caractérisation des matériaux mésostructurés hybrides

Les matériaux mésostructurés hybrides ont été caractérisés à l'aide des techniques suivantes : diffraction des rayons X, adsorption/désorption d'azote, thermogravimétrie, calcination suivie par spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire du ^{13}C et du ^{29}Si , microscopie électronique à transmission et dosage acido-basique. Pour chaque technique, le principe est brièvement présenté ci-dessous et les conditions expérimentales sont indiquées.

3.2.1. Diffraction des rayons X

3.2.1.1. Principe

Un faisceau de rayon X de longueur d'onde (λ) connue est envoyé sur l'échantillon, qui est alors diffracté par les plans cristallographiques. La distance réticulaire associée à une famille de plans (hkl) est déterminée à l'aide de la loi de Bragg:

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

d_{hkl} : distance réticulaire (Å)

θ : angle de Bragg (rad)

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å)

3.2.1.2. Conditions d'analyse

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker AXS Discover D8 possédant une cathode $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) comme source de rayons X. Les spectres ont été

enregistrés pour des valeurs de l'angle d'incidence 2θ compris entre $0,5^\circ$ et 5° par pas de $0,02^\circ$.

3.2.2. Adsorption/désorption d'azote à 77K

3.2.2.1. Principe

Le principe de cette méthode consiste à établir la capacité de la monocouche (V_m) du solide par traitement de données de l'isotherme d'équilibre d'adsorption de l'azote. La température d'adsorption est celle de l'azote liquide, soit 77K. La surface spécifique est déterminée à partir de la partie linéaire de la courbe BET (Brunauer Emmett Teller) ce qui correspond à une pression partielle p/p_0 généralement inférieure à 0.3 :

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{p}{p_0}$$

V : volume adsorbé

V_m : capacité de la monocouche

p : pression de l'absorbant

p_0 : pression d'équilibre liquide-vapeur de l'absorbant à la température de la mesure

C : constante BET, liée à l'énergie d'adsorption sur la monocouche

Les valeurs de V_m , C et la valeur de la surface spécifique utile d'azote permettent de calculer la surface spécifique du matériau. Aux environs de $p/p_0 = 0,4$, il se produit un remplissage des pores par condensation capillaire, qui est caractéristique de l'augmentation du volume pour une même pression partielle. Cette section de l'isotherme permet d'évaluer la taille des pores des matériaux mésostructurés à l'aide de la méthode BJH (Barret Joyner Halenda). Cette méthode utilise l'équation de Kelvin qui définit la pression de condensation capillaire dans les pores pour la transition liquide-vapeur. Au-delà de 0,8, il y a remplissage de la porosité interparticulaire.

3.2.2.2. Conditions d'analyse

L'appareil utilisé pour l'analyse est un Quantachrome Autosorb-1. Une masse d'environ 35 mg d'échantillon est dégazée à 120°C pendant 6 h. La surface spécifique est calculée dans l'intervalle de pression compris entre 0,01 et 0,03 bar. La distribution de taille de pores a été évaluée à l'aide de la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) à partir de la branche de désorption de l'isotherme.

3.3.3. Analyses thermogravimétriques

3.3.3.1. Principe

La thermogravimétrie permet de déterminer les changements de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une vitesse constante d'augmentation de la température. Le tracé de la dérivée de la masse en fonction de la température nous permet de visualiser les différents paliers de dégradation thermique.

3.3.3.2. Conditions d'analyse

L'appareil employé est un TA Instruments TGA model Q500. Les analyses sont effectuées depuis la température ambiante jusqu'à 700°C à une vitesse de montée en température de 5°C/min sous azote ou 3°C min sous air.

3.3.4. Dégradation thermique suivie par spectrométrie de masse

3.3.4.1. Principe

Cette analyse a été réalisée sur le RXM100, qui est un appareil permettant de réaliser un grand nombre de caractérisations. Il est équipé notamment d'un spectromètre de masse en

sortie de réacteur permettant de suivre l'évolution de chaque masse en fonction de la température. Cette technique permet d'avoir des éléments afin d'identifier la composition chimique de chaque groupement organique dégradé thermiquement.

3.3.4.2. Conditions d'analyse

Une masse d'environ 70 mg est placée dans un réacteur en quartz en forme de U disposant d'un fritté. Le four est programmé pour chauffer jusqu'à 700°C à 3°C/min sous hélium ou jusqu'à 600°C à 2°C/min sous 10% O₂ dans de l'hélium.

3.3.5. Résonance magnétique nucléaire du ¹³C

3.3.5.1. Principe

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie appliquée aux particules ou ensembles de particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. C'est un phénomène par lequel un noyau de l'atome considéré absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique en présence d'un fort champ magnétique. L'environnement chimique des atomes du noyau étudié a une influence sur la fréquence de résonance de ceux-ci. La grandeur utilisée en RMN est le déplacement chimique, qui s'exprime en Hertz et dont la valeur dépend de la référence utilisée. La RMN solide du ¹³C permet donc de retrouver tous les carbones présents dans le matériau et de déterminer leur environnement chimique, c'est-à-dire à quels autres atomes ils sont liés. Dans le cas des solides, on utilise la technique dite de "rotation à l'angle magique", qui consiste à faire tourner l'échantillon selon un axe de rotation faisant un angle avec la direction du champ magnétique. Cela évite l'élargissement des pics causé par l'anisotropie.

3.3.5.2. Conditions d'analyse

Les spectres RMN du ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'un BRUKER AVANCE 300MHz à une vitesse de rotation de 4 kHz et une fréquence de 76 MHz. La référence externe utilisée est l'adamantane.

3.3.6. Microscopie électronique à transmission

3.3.6.1. Principe

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Les processus d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image. Un échantillon suffisamment mince est placé sous un faisceau d'électrons et un système de lentilles magnétiques projete l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent, qui transforme l'image électronique en image optique. Dans notre cas, cette technique permet de visualiser l'arrangement des pores et d'estimer la taille des pores.

3.3.6.2. Conditions d'analyse

Le microscope électronique à transmission utilisé est un JEOL JEM-1230 opéré à 80keV. L'échantillon est mis en suspension dans de l'éthanol. La solution est ensuite passée aux ultrasons pendant 20 minutes et enfin déposée sur une grille Ni/formvar.

3.3.7. Dosage acido-basique des matériaux

3.3.7.1. Principe

Le dosage acido-basique permet de quantifier simplement le nombre total de sites protoniques contenus dans le matériau, à l'aide d'une solution de NaOH. Lorsque les quantités de protons et d'ions OH^- dans la solution sont identiques, on peut en déduire simplement la concentration molaire de protons.

3.3.7.2. Conditions d'analyse

Une masse de 50 mg d'échantillon est mise en contact avec 10 g d'une solution de NaCl d'une concentration de 2M afin de réaliser un échange cationique entre les protons des sites acides du matériau et les ions Na^+ présents en solution. Ensuite, les protons passés en solution sont dosés à l'aide d'une solution de NaOH de concentration égale à 0.005M. L'indicateur coloré utilisé est le bleu de bromothymol.

3.3.8 Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

3.3.8.1. Principe

La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui permet de séparer et de doser les molécules d'un mélange. Le mélange est vaporisé dans l'injecteur à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur. Les différentes molécules du mélange se séparent et sortent de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps (temps de rétention) qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. À la sortie de la colonne se trouve le détecteur qui permet d'évaluer la quantité de chaque molécule présente dans le mélange. Dans notre cas, le détecteur est un spectromètre de masse, ce qui nous permet d'identifier plus facilement les molécules inconnues. A l'entrée du spectre de masse se trouve un élément qu'on appelle la source, dont le but est de ioniser les molécules. Ensuite, l'analyseur sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Enfin, le détecteur transforme les ions en signal électrique de manière à obtenir un spectromètre de masse de chaque molécule présente dans le mélange, sur lequel on peut observer les masses des différents fragments ainsi que la masse isotopique.

3.3.8.2. Conditions d'analyse

Le chromatographe en phase gazeuse (GC) utilisé est un CE Instruments GC800 Top, couplé à un MS Fisons Instruments MD800. Cet appareil a été utilisé pour déterminer les concentrations des produits de la réaction d'acétalisation du cyclohexanone. Le méthylcyclohexane a été utilisé comme standard interne. À la fin de chaque réaction, 100uL du mélange réactionnel ont été prélevés, puis ajoutés à 45uL de méthylcyclohexane, le tout étant fortement dilué dans de l'acétone. L'analyse des produits de réactions est effectuée à une température de colonne de 150°C. La colonne capillaire est une Varian chrompack wcot fused silica d'une longueur de 50m et d'un diamètre de 0.32 mm.

3.3. Réactions catalytiques

Trois réactions catalytiques ont été réalisées à l'aide d'un réacteur couplé à un spectrophotomètre infra-rouge in situ : auto-condensation de l'heptanal, acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol et acétalisation du cyclohexanone.

3.3.1. Réacteur couplé à un spectrophotomètre IR in situ

Les réactions catalytiques en phase liquide ont été effectuées dans un réacteur en verre muni d'une fenêtre transparente au rayonnement infra-rouge (Fig. 39). Le réacteur est muni d'une double paroi permettant la circulation d'eau afin de chauffer le mélange réactionnel de manière homogène. Ce système ATR-FTIR (ASI, Mettler-Toledo, USA) in situ permet de suivre l'évolution des spectres IR de la solution en continu. Certaines bandes IR étant spécifiques à une molécule, il est donc possible d'effectuer un suivi de l'évolution de la concentration de cette molécule en fonction du temps.

La fenêtre IR est d'un côté directement en contact avec la solution présente dans le réacteur. De l'autre côté, elle est connectée à un système de miroirs qui dirigent le faisceau IR vers le spectromètre IR à transformée de Fourier. Le spectromètre IR comporte deux parties principales : un interféromètre et un détecteur. L'interféromètre divise le faisceau IR

incident en deux faisceaux de même énergie qui sont ensuite combinés afin de mesurer la variation d'intensité du faisceau en fonction de la différence de parcours optique des deux faisceaux. Le détecteur est un semi-conducteur composé de mercure, cadmium et tellurium, qui doit être maintenu à basse température pour mesurer les signaux IR. Pour cela, il comporte un réservoir dans lequel est placé de l'azote liquide avant chaque réaction. Le détecteur peut fonctionner à des températures comprises entre -80 et 200°C et à des pressions allant de 1.3 à 1500 psi. Les régions d'absorption exploitables avec ce système sont entre 4400 - 2150 cm^{-1} , et 1950 - 650 cm^{-1} . Ces limites sont dues aux bandes d'adsorption de la fenêtre IR qui est en diamant. La fenêtre IR en diamant résiste à la corrosion qui pourrait être causée par les produits chimiques et permet d'excellentes réflexions internes.

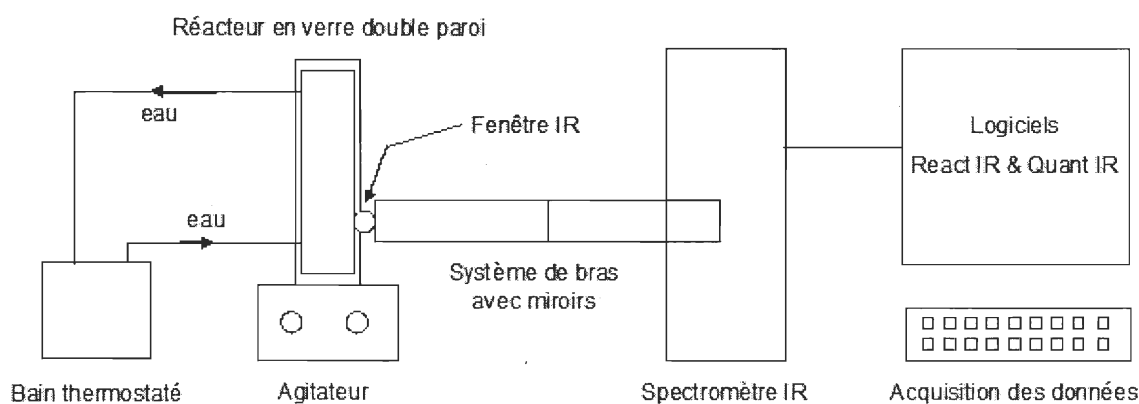


Figure 39. Représentation schématique du système ATR-FTIR (ASI, Mettler-Toledo, USA)

3.3.2. Prétraitement des matériaux et mode opératoire

Avant chaque essai, l'échantillon est déshydraté à 60°C sous vide pendant 1 h. De plus, un spectre du réacteur vide est enregistré à la température de réaction. Cette ligne de base sera ultérieurement soustraite aux différents spectres. Ensuite, le solide est ajouté à un mélange réactionnel de 50 mL. Les essais se font à pression atmosphérique et en absence de solvant. La masse d'échantillon introduite dans le réacteur diffère selon chaque échantillon

car les différents matériaux ne présentent pas le même nombre total de sites acides. La masse de chaque échantillon est ajustée de manière à ce que pour chaque échantillon, il y ait la même quantité de sites acides dans le réacteur. Cela permet de comparer directement l'activité catalytique par site de chacun des échantillons.

3.3.3. Quantification des résultats

Les spectres IR sont enregistrés à différents intervalles de temps, chacun pouvant être programmé. Dans le cas des réactions d'auto-condensation d'heptanal et d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol, la quantification est réalisée à partir des spectres IR tandis que dans le cas de la réaction d'acétalisation du cyclohexanone, la quantification a été effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS).

Dans le cas des deux premières réactions, la sonde FTIR a été calibrée aux différentes températures de réaction, en utilisant plusieurs solutions avec différentes concentrations de réactifs mais en gardant le volume du mélange réactionnel constant (50 mL). Le logiciel Quant IR permet ensuite de tracer une droite d'étalonnage et, à partir de cette dernière, de créer un fichier Quant. À la fin de chaque essai, la ligne de base est soustraite et le fichier Quant est appliqué sur l'ensemble des spectres. Le tracé de la concentration des différentes molécules présentes, ayant été étalonnées, est obtenu en fonction du temps.

Dans le cas de l'acétalisation du cyclohexanone, la quantification se fait à l'aide d'un GC-MS, préalablement étalonné en utilisant le méthylcyclohexane comme standard.

3.3.4 Conditions opératoires des essais catalytiques

3.3.4.1. Auto-condensation de l'heptanal

La réaction d'auto-condensation a été réalisée à 75°C durant 3h en ne mettant initialement dans le réacteur que 40.9 g d'heptanal (pur à 95%) et 0.48 mmol de sites acides.

3.3.4.2. Acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol

Comme précédemment, l'expérience s'est faite à 75°C durant 3h en prenant un rapport molaire 1-butanol/heptanal égal à 2. Pour produire une molécule d'acétal, il faut 2 molécules de 1-butanol pour 1 molécule d'heptanal. La quantité de catalyseur ajoutée équivaut à 0.225 mmol de sites acides. La pureté du 1-butanol est de 99.9%.

3.3.4.3. Acétalisation du cyclohexanone

L'acétalisation du cyclohexanone (CHX) a été étudiée à 30°C, en utilisant, soit le méthanol, soit le triméthyl orthoformate (TMOF). Avec le méthanol, la réaction a été suivie en IR durant 1h contre 5h dans le cas du TMOF. Pour former 1 molécule d'acétal, 2 molécules de méthanol sont nécessaires contre 1 seule de TMOF. Les rapports molaires utilisés pour chacune des deux réactions sont les suivants : MeOH/CHX = 4, TMOF/CHX = 2. De cette manière, le méthanol et le TMOF sont légèrement en excès. Le TMOF, le CHX et le méthanol sont les tous trois purs à 99.8%.