

## 4. Résultats et Discussion

### 4.1. Caractérisation des matériaux

Quatre types de matériaux mésostructurés hybrides ont été préparés : MES (« mesostructured ethane silica »), AS-MES (« arene sulfonic mesostructured ethane-silica »), PS-MES (« propyl sulfonic mesostructured ethane-silica ») et AS-SBA-15 (« arene sulfonic SBA-15 »). Leurs propriétés physico-chimiques ont été caractérisées à l'aide des techniques suivantes : diffraction des rayons X (DRX), mesure des isothermes d'adsorption d'azote (BET), thermogravimétrie (ATG), résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide du  $^{13}\text{C}$  et dosage acido-basique.

Les échantillons MES et PS-MES n'ont pas été caractérisés à l'aide de toutes les techniques contrairement aux solides AS-SBA-15 et AS-MES, étant donné que le solide MES a été synthétisé afin d'être utilisé comme référence dans l'étude approfondie sur la stabilité thermique. Les solides PS-MES, quant à eux, ont été préparés dans le but d'évaluer l'effet de la force acide sur l'activité catalytique, en comparaison des matériaux AS-MES, puisque ces derniers possèdent des sites acides plus forts que ceux de PS-MES. Les caractérisations complètes des matériaux MES et PS-MES ont été réalisées dans des précédents travaux du laboratoire du professeur Kaliaguine, et ont fait l'objet de publications.

#### 4.1.1. Diffraction des rayons X

La Figure 40 représente les diffractogrammes des rayons X aux bas angles des échantillons AS-MES-1 et AS-SBA-15-1. Ils présentent un pic très intense centré à  $2\theta = 0.8^\circ$  ainsi que deux autres pics situés aux environs de  $1.4^\circ$  et  $1.6^\circ$ . Les trois pics observés correspondent respectivement aux plans (100), (110) et (200) de diffraction de la structure hexagonale. Ces diffractogrammes des rayons X indiquent que ces deux matériaux sont très ordonnés et possèdent des mésopores disposés en symétrie hexagonale.

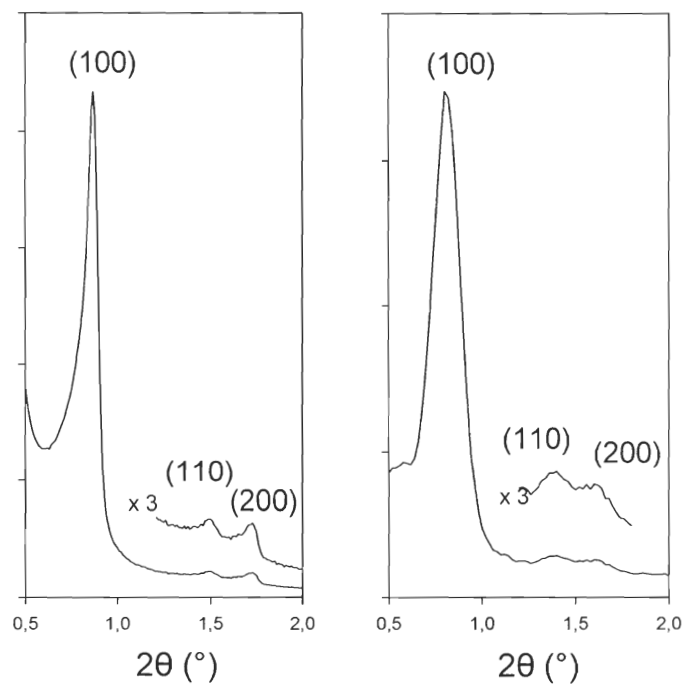


Figure 40. Diffraction des rayons X des échantillons AS-MES-1 (gauche) et AS-SBA-15-1 (droite)

#### 4.1.2. Volumétrie d'azote (BET)

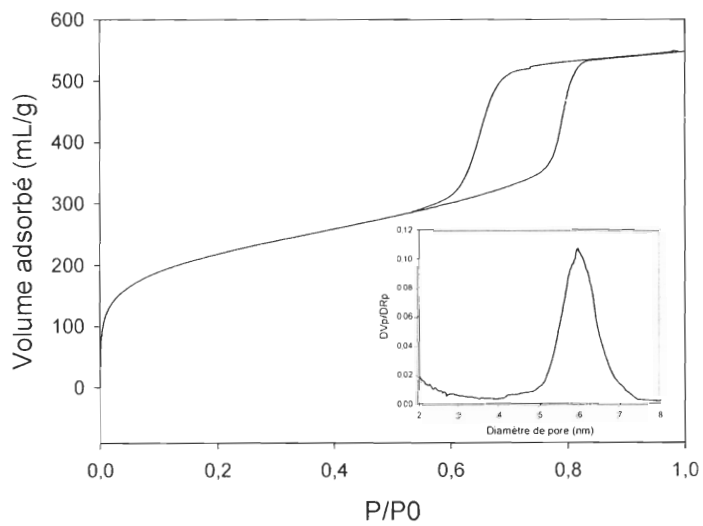


Figure 41. Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de pore BJH de AS-MES-1

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à la température de 77K et les distributions de diamètre de pores des matériaux AS-MES-1, AS-SBA-15-1 et PS-MES-1 sont représentés respectivement sur les Figures 41, 42 et 43. Les isothermes sont toutes de type IV et présentent un large hystérèse entre  $0.4 < P/P_0 < 0.7$ , caractéristique de la condensation capillaire à l'intérieur des mésopores.

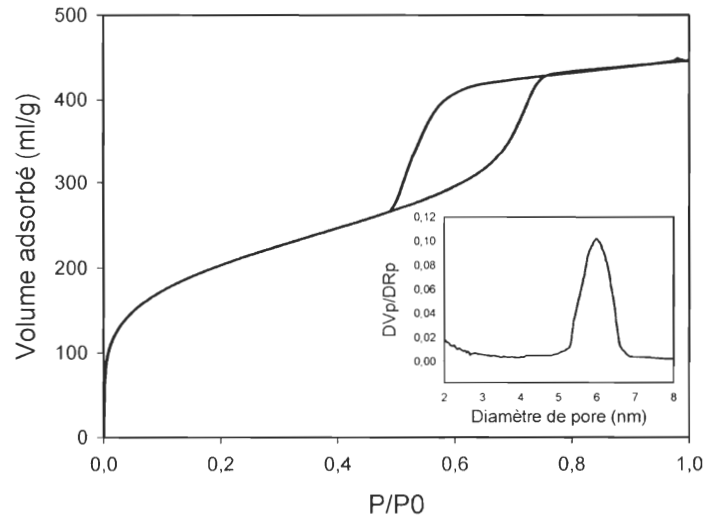


Figure 42. Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de pore BJH de AS-SBA-15-1

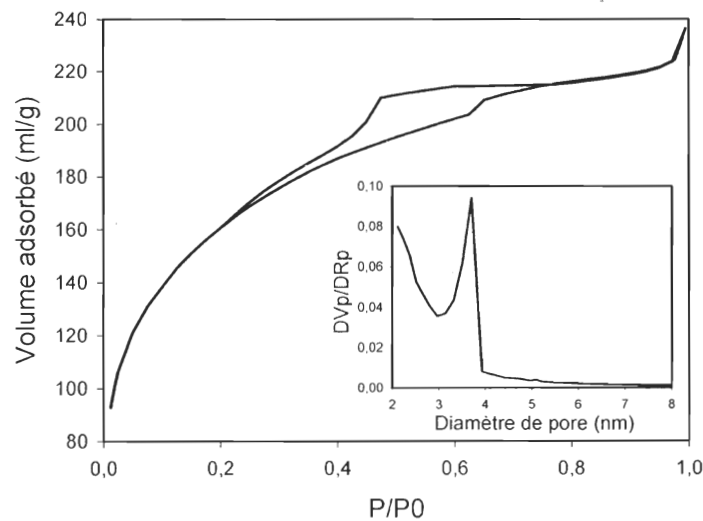


Figure 43. Isotherme d'adsorption-désorption et distribution de pore BJH de PS-MES-1

Tableau 1. Surface spécifique, diamètre de pores et volume poreux des matériaux préparés de l'Amberlyst-15 et de la zéolithe HY

Echantillon	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre de pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
AS-MES-1	789	5.9	1.84
AS-MES-2	780	6.0	1.79
AS-MES-3	750	6.2	1.66
AS-SBA-15-1	713	6.0	1.53
AS-SBA-15-2	730	6.0	1.78
AS-SBA-15-3	705	5.9	1.64
PS-MES-1	550	4.0	1.33
PS-MES-2	527	4.2	1.24
Amberlyst-15*	45	25	0.30
HY	625	0.7	0.11

\* Données fournies par le fabricant

#### 4.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques des solides mésostructurés hybrides ont été réalisées sous azote et sous air afin d'évaluer la stabilité thermique de ces matériaux. Cette technique permet d'observer différents paliers de dégradation ainsi que leurs pertes de masse correspondantes. Ces analyses ont été réalisées sur le matériau brut, qui contient encore l'agent structurant (P123), puis sur le matériau après extraction de ce dernier. L'ensemble de ces informations permet d'attribuer chaque étape de dégradation à un ou des groupements organiques.

##### 4.1.3.1. Thermogravimétrie sous azote

La Figure 44 regroupe les résultats concernant le matériau MES brut (A) et extrait (B). L'échantillon brut présente quatre étapes de dégradation (un prédominant et trois épaulements). La perte de masse très importante (40%) entre 215°C et 500°C est attribuée à la décomposition du P123. Bérubé et Kaliaguine ont étudié la dégradation thermique du P123

dans une SBA-15 [Bérubé et Kaliaguine, 2008]. Le P123 présent dans la SBA-15 se décompose en trois étapes dont la plus importante se situe entre 300 et 400°C sous hélium. Entre 400°C et 600°C, ils ont observé deux autres pics beaucoup moins intenses. Dans le cas de l'échantillon MES brut, les trois autres étapes (80-170°C, 170-215°C et 500-700°C) correspondent à des pertes massiques faibles (1 à 2%). Le premier correspond à la désorption d'eau physisorbée, le second à une première dégradation du P123 et le dernier à celle des groupements éthanes pontants du réseau [Kruk et al., 2001].

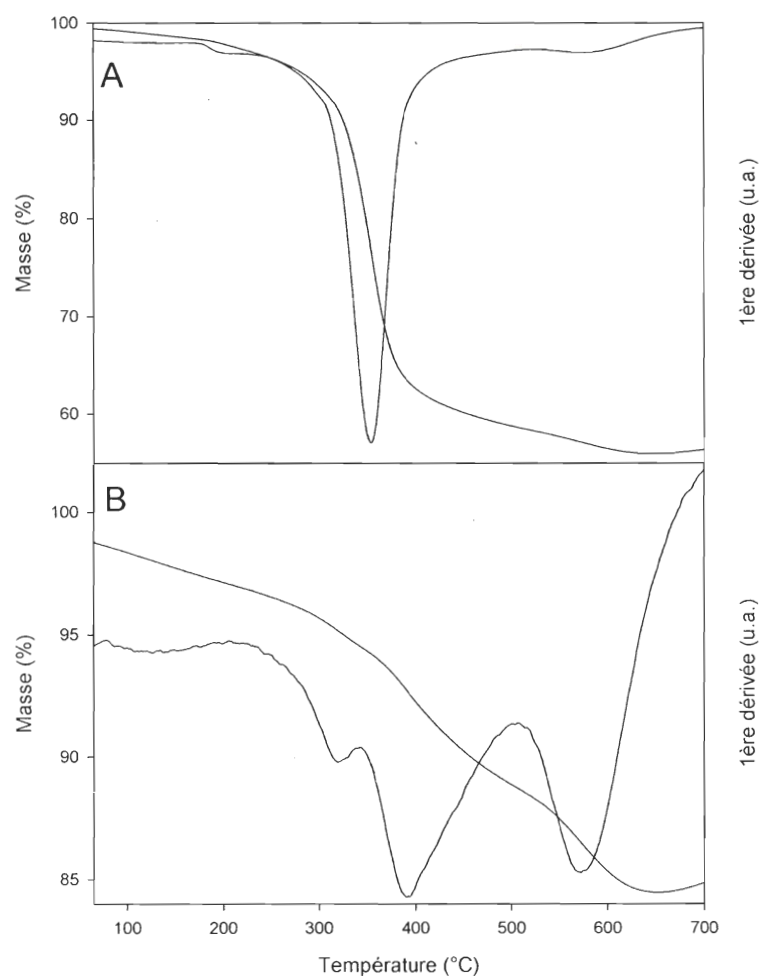


Figure 44. Analyses thermogravimétriques sous azote de MES (A) brut (B) extrait

Après extraction du P123, quatre étapes sont également observées. La première perte de masse (100-200°C) correspond à de l'eau physisorbée ou de l'éthanol résiduel qui a été utilisé lors de l'extraction. Les deux pics suivants (250-500°C) sont dus à la décomposition

du P123. L'étape de dégradation débutant vers 500°C, qui correspond à une perte de 4% de la masse initiale, résulte de la décomposition des groupements éthanes pontants du réseau. Cette valeur est en accord avec la valeur théorique attendue en se basant sur la composition massique du gel de synthèse. Ces résultats démontrent que l'extraction par solvant ne permet pas d'éliminer complètement le P123.

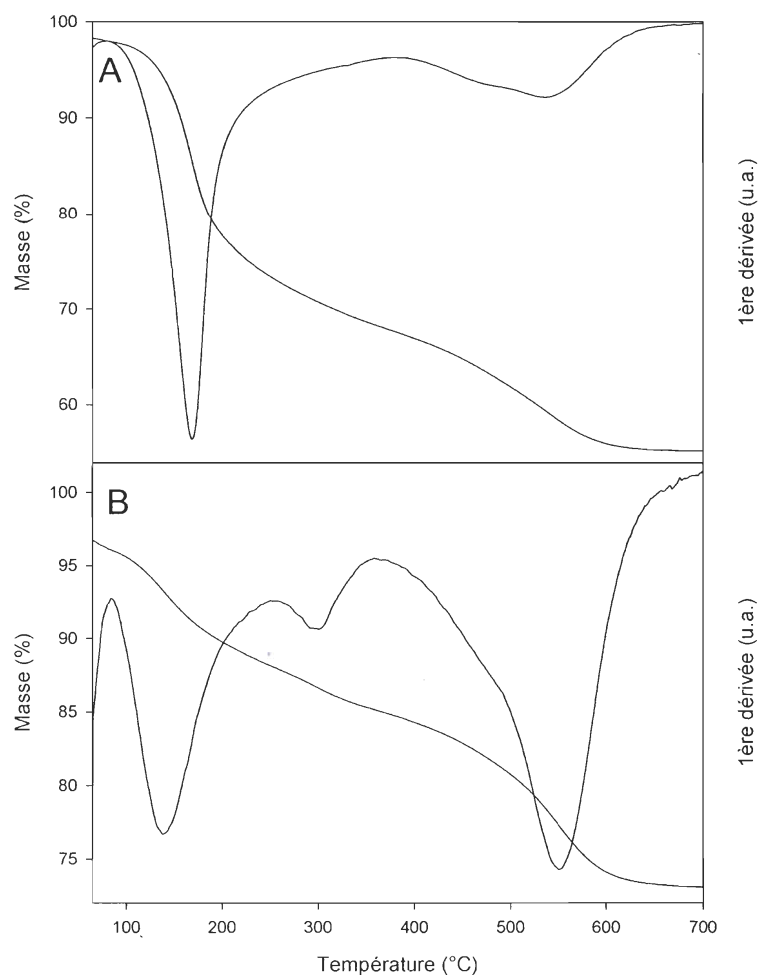


Figure 45. Analyses thermogravimétriques sous azote de AS-SBA-15-1 (A) brut (B) extrait

L'échantillon AS-SBA-15-1 brut (Fig. 45) présente trois étapes (dont un épaulement), dont les pertes de masse sont respectivement de 30%, 6% et 7%. Les deux premiers pics sont attribués à la décomposition du P123 tandis que le dernier, commençant à 450°C, correspond à la dégradation des groupements arènes sulfoniques situés dans la paroi de AS-SBA-15-1. Quatre étapes (dont un épaulement) sont observées dans le cas de AS-SBA-15-1 extrait. La

décomposition du P123 en plusieurs étapes explique les trois premières étapes tandis que la dernière, qui débute vers 450°C et correspond à une perte massique de 8%, est dû à la décomposition des groupements arènes sulfoniques.

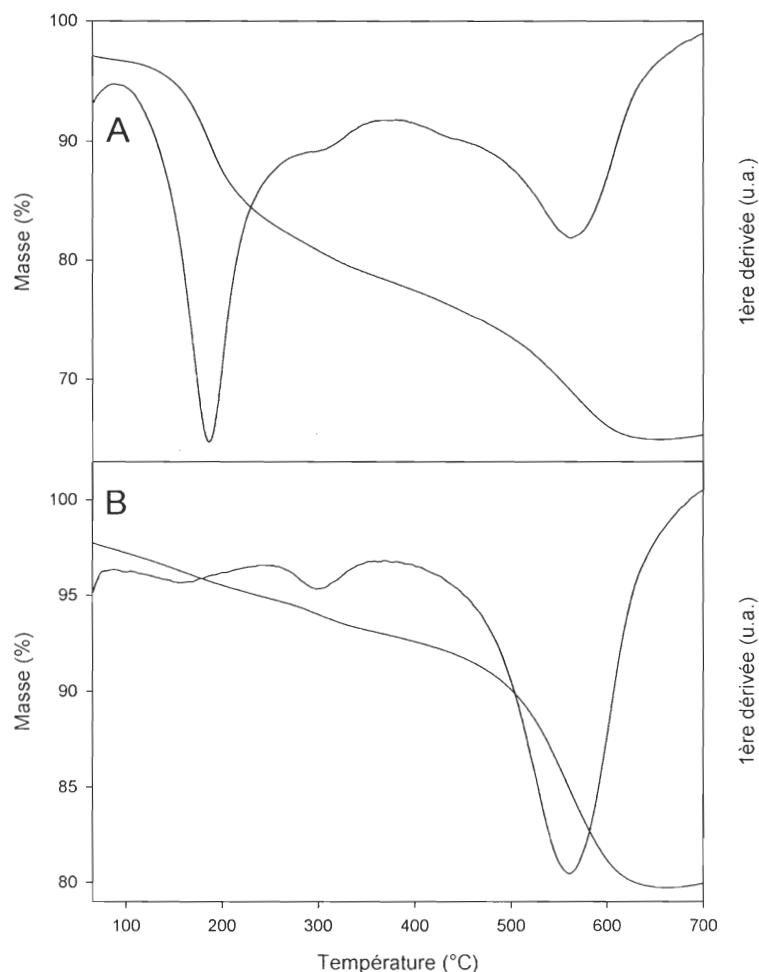


Figure 46. Analyses thermogravimétriques sous azote de AS-MES-1 (A) brut (B) extrait

Dans le cas de l'échantillon AS-MES-1 brut (Fig. 46), quatre étapes de décomposition (dont deux épaulements) ont été obtenues. Les trois premières résultent de la dégradation du P123 alors que la dernière, qui débute un peu avant 400°C, s'explique par la décomposition des groupements éthanes pontants du réseau mais aussi par celle des groupements arènes sulfoniques. Cette perte de masse est de l'ordre de 9%.

Après extraction du P123, AS-MES-1 présente trois pics centrés vers 170°C, 350°C et 570°C [Hamoudi et al., 2004]. Les deux premiers sont attribués à la décomposition du P123

non extrait. La perte de masse importante (environ 13%), débutant après 400°C, est due à la fois à la décomposition des groupements arènes sulfoniques mais aussi à celle des groupements éthanes pontants du réseau. Cette perte de masse équivaut à la perte de masse théorique attendue. Nous remarquons que l'épaulement situé entre 375 et 475°C dans le matériau brut n'est pas observé dans le matériau extrait. Il est possible que ce dernier soit masqué par le pic de dégradation des groupements arènes sulfoniques et des groupements éthanes pontants du réseau.

Dans le cas de AS-SBA-15-1 extrait, la perte de masse correspondant à la décomposition des groupements arènes sulfoniques se situe après 490°C est de 8%. Dans le cas de AS-MES-1 extrait, la perte massique estimée après cette température est de 13%. La différence de perte de masse est attribuée à la décomposition des groupements éthanes pontants présents dans AS-MES-1 mais absents dans AS-SBA-15-1. Les valeurs obtenues sont en accord avec les pertes de masses théoriques attendues en se basant sur la composition massique du gel de synthèse.

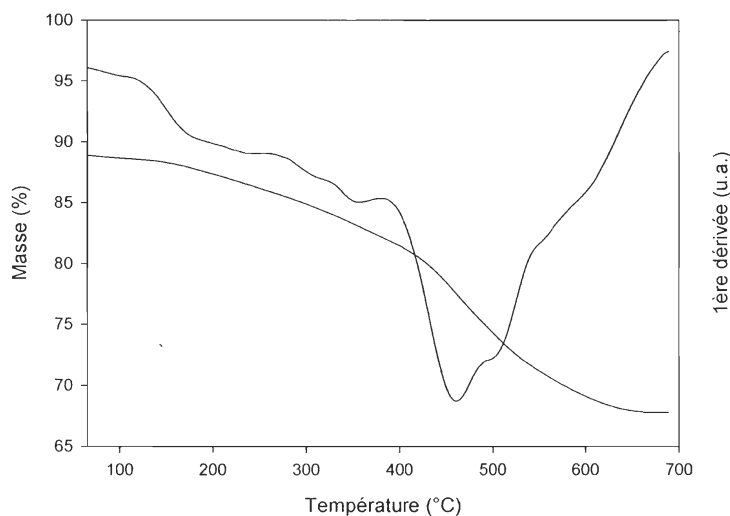


Figure 47. Analyse thermogravimétrique sous azote de PS-MES-1 extrait

Des pics et épaulements (Fig. 47) centrés vers 210°C, 340°C, 460°C, 510°C, 580°C ont été observés dans le cas de l'échantillon PS-MES-1 [Hamoudi et Kaliaguine, 2003]. L'épaulement centré vers 210°C est dû à la dégradation du P123 non extrait. Celui à 340°C



correspond à des groupements thiols non oxydés. La perte de masse de 450°C à 540°C est due à la dégradation des groupements propyles sulfoniques. Enfin, l'épaulement situé vers 580°C correspond à la décomposition des groupements éthanes pontants du réseau.

#### 4.1.3.2. Thermogravimétrie sous air

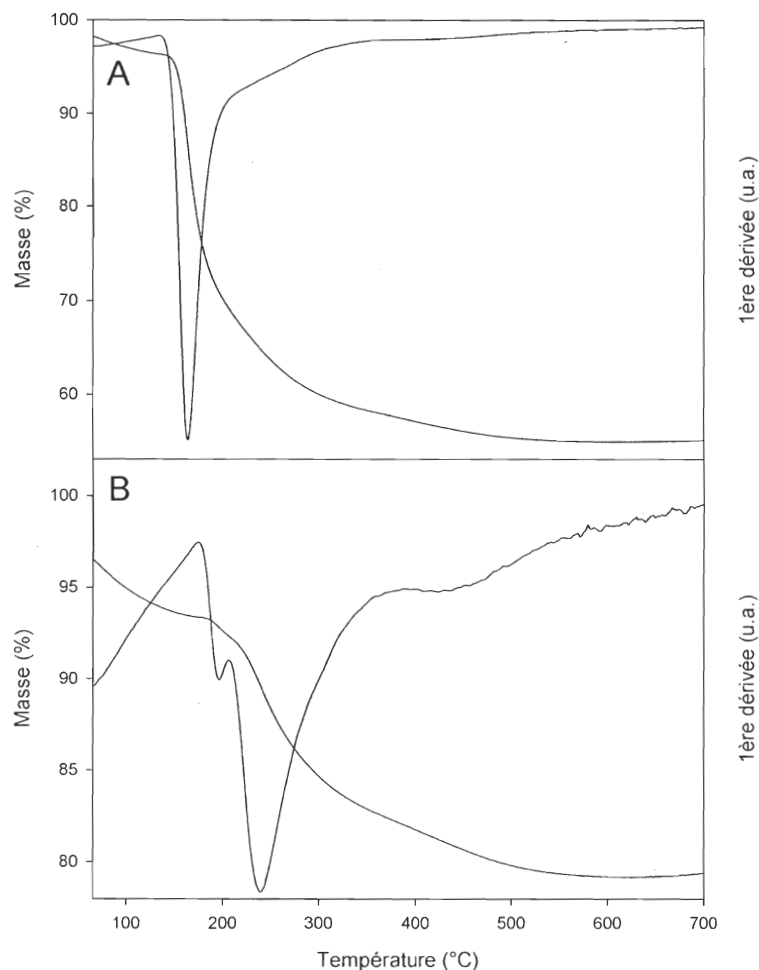


Figure 48. Analyses thermogravimétriques sous air de MES (A) brut (B) extrait

L'échantillon MES brut (Fig. 48) se décompose sous air en quatre étapes. Le pic le plus intense (26% de perte massique) centré vers 160°C est attribué à la décomposition du P123. L'épaulement situé entre 200°C et 300°C (10% massique) provient également du P123 [Bérubé et Kaliaguine, 2008]. La perte de masse de 5% comprise entre 300°C et 550°C est attribuée à la dégradation des groupements éthanes pontant du réseau.

Les résultats obtenus avec MES extrait montrent qu'il reste une quantité importante de P123, avec une perte massique de 10% entre 200°C et 380°C. Le palier de dégradation, débutant à 380°C, correspondrait à la décomposition des groupements éthanes pontants.

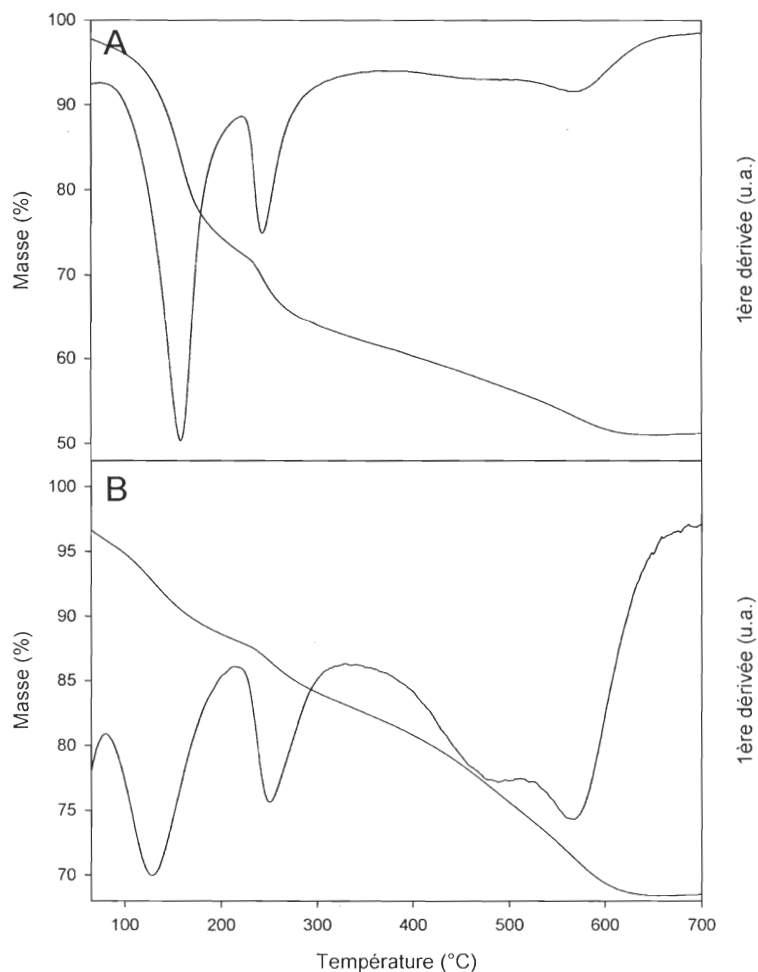


Figure 49. Analyses thermogravimétriques sous air de AS-SBA-15-1 (A) brut (B) extrait

Avant extraction du P123, le solide AS-SBA-15-1 présente quatre étapes de dégradation (Fig. 49). La décomposition du P123 est responsable du pic le plus intense (25% de perte massique) centré à 160° et aussi du second centré vers 240°C (12% massique). Les groupements arènes sulfoniques présents dans la paroi de AS-SBA-15-1 se décomposeraient en deux étapes (380-510°C et 510-640°C) et correspondent à une perte massique totale de 10%. L'extraction du P123 est incomplète puisque les deux premiers pics observés dans le matériau brut sont encore présents. Les deux autres pics, situés respectivement entre 330 et

510°C, puis 510°C et 640°C sont dus à la dégradation des groupements arènes sulfoniques et correspondent respectivement à des pertes massiques de 8 et 6%.

Quatre étapes de décomposition ont été obtenus dans le cas du matériau AS-MES-1 brut (Fig. 50). Comme précédemment, les deux premiers pics sont attribués à la décomposition du P123. Les pertes de masse sont de 9% et de 8%. Les deux pics situés après 335°C résulteraient de la décomposition des groupements arènes sulfoniques mais aussi des groupements éthanes pontants du réseau. La première décomposition située entre 335°C et 525°C correspond à une perte de masse de 11% tandis que la perte de masse entre 525°C et 630°C est de 5%.

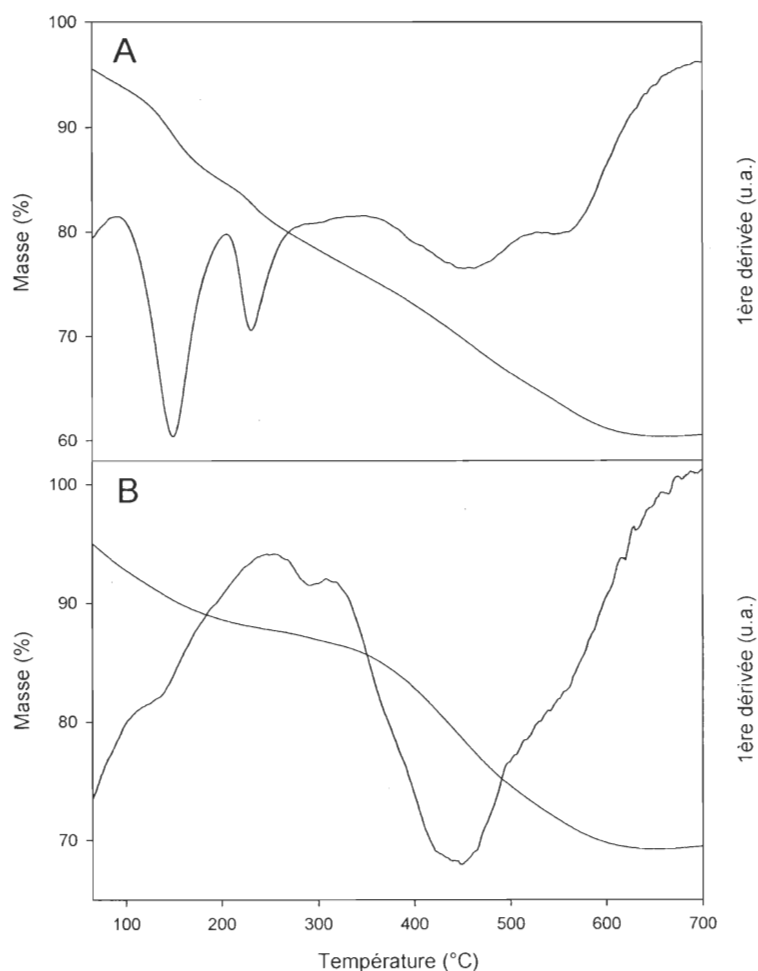


Figure 50. Analyses thermogravimétriques sous air de AS-MES-1 (A) brut (B) extrait

L'échantillon AS-MES-1 extrait montre également quatre étapes de dégradation, les mêmes que ceux observés dans le cas du matériau brut. Les deux premiers sont de nouveau

attribués à la décomposition du P123, les deux autres à celle des groupements arènes sulfoniques et éthanes pontants. Les pertes de masse entre 325-525°C et 525-640°C sont respectivement de 15% et 4%.

Les analyses thermogravimétriques montrent que l'extraction par solvant ne permet pas d'éliminer totalement le P123 dans le cas des matériaux mésoporeux hybrides et également que les groupements arènes sulfoniques de la paroi et les groupements éthanes pontants du réseau se dégradent aux mêmes températures. Enfin, il apparaît que les groupements arènes sulfoniques se dégradent en deux étapes.

#### 4.1.4. Résonance magnétique nucléaire du $^{13}\text{C}$

La Figure 51 représente le spectre RMN CP MAS du solide du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon MES. Quatre pics ont été observés à 5, 17, 71 et 76 ppm. Le pic situé à 5 ppm est le plus intense et est attribué aux atomes de carbones de la liaison covalente C-C du groupement éthane lié aux atomes de Si du réseau [Inagaki et al., 1999]. Les trois autres pics localisés à 17, 71 et 76 ppm correspondent à une proportion de P123 qui n'a pas été extraite [Margolese et al., 2000].

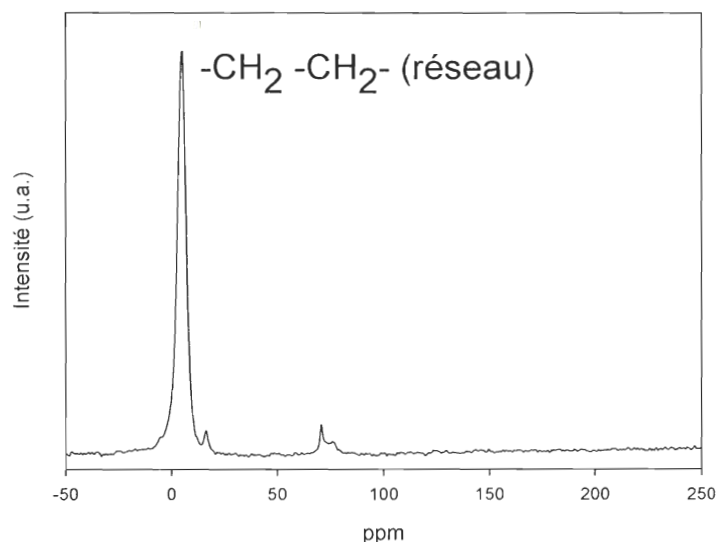


Figure 51. Spectre RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon MES

Six pics ont été obtenus dans le cas du solide PS-MES-1, localisés à 5, 13, 19, 55, 71 et 76 ppm (Fig. 52). Comme dans le cas du matériau MES, le pic le plus intense est celui centré à 5 ppm et correspond aux atomes de carbone des groupements pontants éthanés du réseau. L'épaulement observé à 13 ppm est dû aux liaisons  $\text{CH}_2\text{-(Si)}$  ou  $\text{C}_3$  du groupement propyle [Hamoudi et al., 2004]. Les pics à 19 et 55 ppm sont respectivement attribués à  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_1$ . Les deux pics localisés à 71 et 76 ppm sont dus à la présence de P123 résiduel.

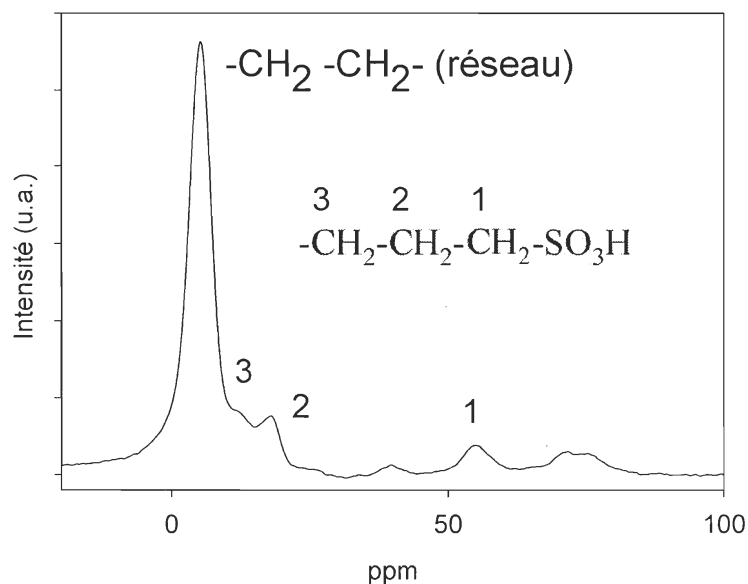


Figure 52. Spectre RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon PS-MES-1

Le spectre RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon AS-MES-2 est représenté sur la Figure 53. Neuf pics ont été observés à 5, 15, 29, 62, 71, 128, 138, 150, 194 ppm. Le pic le plus intense obtenu à 5 ppm est attribué aux atomes de carbone de la liaison covalente C-C du groupement éthane lié aux atomes de Si du réseau. Les différents carbones constituant le groupement arène sulfonique sont désignés par  $\text{C}^{\text{I}}$ ,  $\text{C}^{\text{II}}$ ,  $\text{C}^{\text{III}}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}$ ,  $\text{C}^{\text{V}}$  (Fig. 53). Ils correspondent respectivement aux pics observés à 138, 128, 150, 15 et 29 ppm [Melero et al., 2002]. Les pics observés à 62 et 194 ppm sont dus aux bandes de résonance induites par la rotation de  $\text{C}^{\text{II}}$ . Le pic situé à 71 ppm correspond à une proportion de P123 qui n'a pas été extraite.

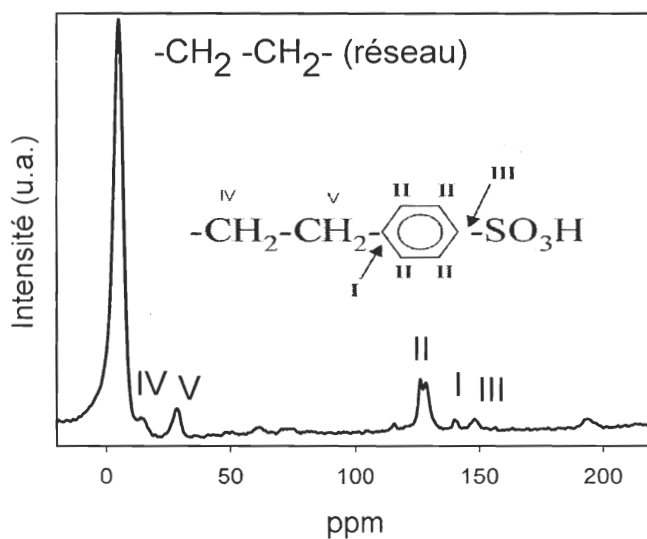


Figure 53. Spectre RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon AS-MES-2

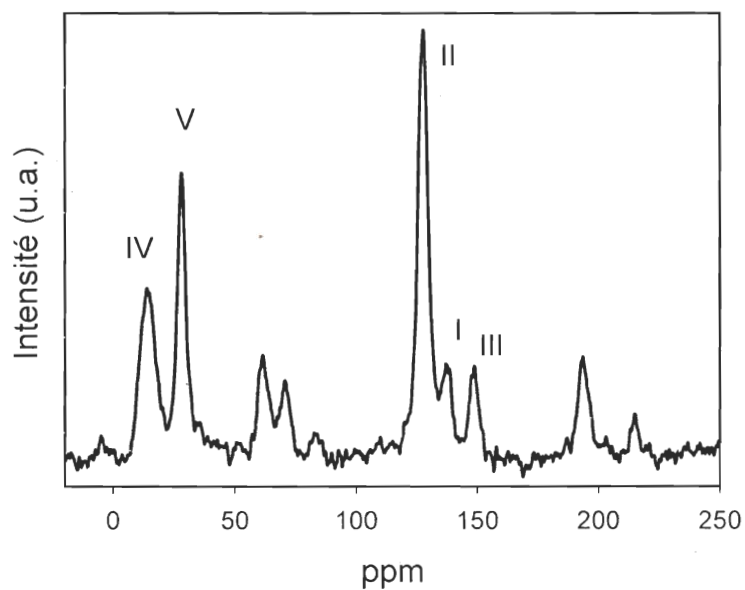


Figure 54. Spectre RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon AS-SBA-15-2

Dans le cas du solide AS-SBA-15-2, onze pics ont été obtenus à 15, 29, 62, 71, 84, 128, 138, 150, 194, 204, 215 ppm (Fig. 54). Ce matériau possède le même groupement arène sulfonique que AS-MES-2.  $\text{C}^{\text{I}}$ ,  $\text{C}^{\text{II}}$ ,  $\text{C}^{\text{III}}$ ,  $\text{C}^{\text{IV}}$ ,  $\text{C}^{\text{V}}$  correspondent respectivement aux pics observés à 138, 128, 150, 15 et 29 ppm. Les couples de pics observés à 62 et 194 ppm, 71 et

204 ppm, 84 et 215 ppm sont respectivement dus aux bandes de résonance induites par la rotation de C<sup>II</sup>, C<sup>I</sup>, C<sup>III</sup>.

#### 4.1.5. Densité de sites acides des matériaux

La capacité d'échange ionique peut être assimilée à une densité de sites acides des matériaux mais ne renseigne pas sur la force acide de leurs sites.

Dans le cas des matériaux mésoporeux hybrides arènes sulfoniques (Tableau 2), la densité de sites acides varie de 0.8 à 1.1 mmol H<sup>+</sup>/g. La zéolithe HY et l'Amberlyst-15 possèdent respectivement 1.9 et 4.9 mmol H<sup>+</sup>/g. Dans le cas de l'Amberlyst-15, la valeur figurant dans le tableau 2 est celle indiquée par le fabricant. La densité de sites acides de l'échantillon MES n'a pas été mesurée, puisque ce dernier ne possède pas de groupements sulfoniques et ne sera pas utilisé dans les essais de réactions catalytiques.

Tableau 2. Densité de sites acides des matériaux préparés, de l'Amberlyst-15 et de la zéolithe HY

Echantillon	Densité de sites acides (mmol H <sup>+</sup> /g)
AS-MES-1	0.84
AS-MES-2	0.90
AS-MES-3	0.85
AS-SBA-15-1	1.10
AS-SBA-15-2	0.90
AS-SBA-15-3	1.05
PS-MES-1	0.90
PS-MES-2	0.66
Amberlyst-15*	4.90
Zéolithe HY**	1.90

\* Données fournies par le fabricant

\*\* Calcinée à 550°C

#### 4.1.6. Conclusion

Quatre différents matériaux hybrides ont été préparés. Ils présentent tous une structure mésoporeuse hexagonale ainsi qu'une surface spécifique et un diamètre de pores élevé. Sous azote, les groupements arènes sulfoniques et les groupements éthanes pontants commencent à

se décomposer au-dessus de 400°C. Ils sont stables au-delà de 300°C sous air. La RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  indique que ces groupements sont liés de manière covalente au réseau. Enfin, les résultats montrent que l'extraction à l'aide d'un solvant ne permet pas d'éliminer totalement le P123. L'échantillon MES a été caractérisé uniquement en thermogravimétrie et en RMN du solide  $^{13}\text{C}$  afin de disposer de ces résultats pour l'étude approfondie sur la stabilité thermique des matériaux mésoporeux hybrides de la partie suivante.

#### 4.2. Étude des fragments issus de la décomposition thermique des matériaux mésoporeux hybrides

La stabilité thermique des matériaux mésoporeux hybrides MES, AS-SBA-15-2 et AS-MES-2 extraits a été étudiée à l'aide de différentes techniques d'analyse. Dans un premier temps, chaque échantillon a été placé dans un réacteur en U disposant d'un fritté et chauffé sous un flux d'hélium jusqu'à 700°C ou sous un flux d'oxygène (10%  $\text{O}_2$  dans l'hélium) jusqu'à 600°C, suivi d'une isotherme de 30 min à cette température et enfin un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Un spectromètre de masse placé à la sortie du réacteur a permis de suivre les masses  $m/z$  de notre choix. Un balayage des masses  $m/z$  de 10 à 150 a été préalablement réalisé pour chacun des matériaux hybrides afin de sélectionner les masses  $m/z$  pertinentes.

Pour chaque échantillon, plusieurs étapes de dégradation ont été observées. Par exemple sous hélium, dans le cas du matériau AS-MES-2, une étape de dégradation débute à 490°C. Nous avons alors traité la même quantité de solide AS-MES-2 sous flux d'hélium jusqu'à 490°C puis récupéré cet échantillon en fin de réaction. Ce dernier a été nommé AS-MES C490 et analysé en volumétrie d'azote, en RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  et observé en microscopie électronique à transmission.



## 4.2.1. Dégradation thermique suivie par spectrométrie de masse

### 4.2.1.1. Sous hélium

L'échantillon MES, synthétisé à partir de P123, est un solide mésostructuré contenant un groupement éthane pontant au sein du réseau. Il ne possède aucun groupement fonctionnel à la surface du pore. Il présente deux pics de décomposition centrés à 380°C puis vers 565°C (Fig. 44 et 55). Parmi les masses  $m/z$  observées les plus intenses sont les masses  $m/z$  15, 26 et 28. La première étape de dégradation centrée à 380°C peut être attribuée à la décomposition du P123 tandis que les pics centrés à 565°C ( $m/z = 26$ ,  $m/z = 28$ ) et 590°C ( $m/z = 15$ ) résulteraient principalement de celle des groupements éthanes pontants du réseau. En effet, Bérubé et Kaliaguine ont montré que le P123 dans une SBA-15 « as made » se décomposait en trois étapes et que la première dégradation, la plus intense, se situait entre 300°C et 400°C [Bérubé et Kaliaguine, 2008]. Les deux autres pics de décomposition (400-600°C) dans la SBA-15 « as made » sont beaucoup moins intenses et ont également été attribués à la décomposition du P123.

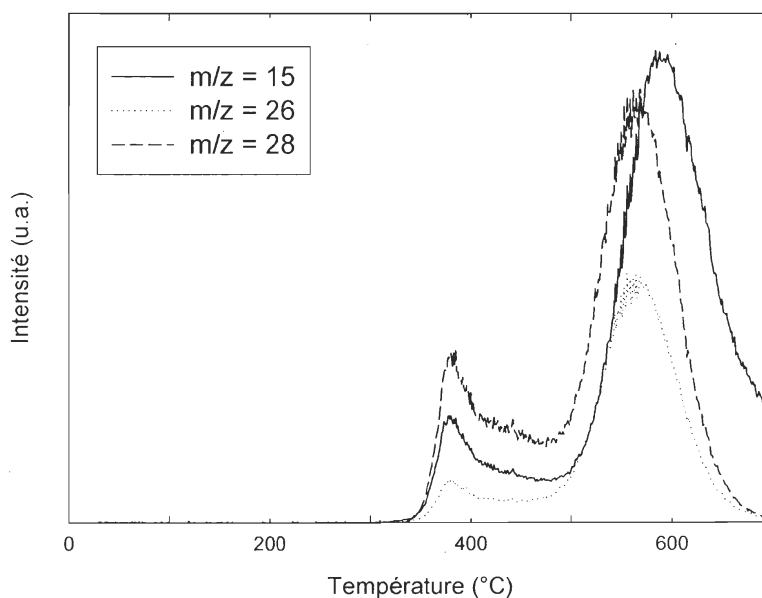


Figure 55. Décomposition thermique sous flux d'hélium de MES suivie par spectrométrie de masse

En plus des masses  $m/z$  15, 26 et 28, ils ont suivi d'autres masses  $m/z$  qu'ils ont également attribué à la décomposition du P123. Nous avons observés ces mêmes masses  $m/z$ , mais les intensités des pics correspondants sont beaucoup plus faibles que celles des masses  $m/z$  15, 26 et 28.

Dans le cas du matériau MES, les masses  $m/z$  15, 26 et 28 issues de la dégradation des groupements éthanes pontants du réseau peuvent être respectivement attribuées à un fragment  $\text{CH}_3^+$ , une molécule de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et une molécule  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Nous observons que l'intensité maximale du pic de la masse  $m/z$  15 est légèrement décalée par rapport aux masses  $m/z$  26 et 28. Les analyses thermogravimétriques sous azote de MES [section 4.1.3.1] montrent les deux mêmes étapes de dégradation situées aux mêmes températures.

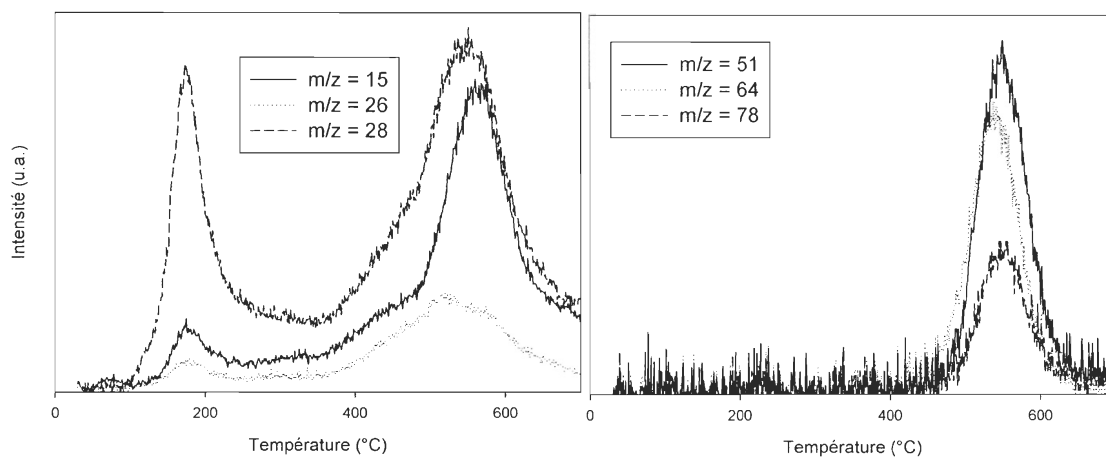


Figure 56. Décomposition thermique sous flux d'hélium de AS-SBA-15-2 suivie par spectrométrie de masse

AS-SBA-15-2 est une SBA-15 comportant un groupement arène sulfonique dans la paroi, et un réseau purement silicique. Deux pics de dégradation centrés à  $175^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  ont été observés (Fig. 56). De nouveau, seuls les pics des masses  $m/z$  les plus intenses ont été présentés. La première étape de dégradation correspondrait à la décomposition du P123 [Bérubé et Kaliaguine, 2008] tandis que la seconde serait due à celle des groupements arènes sulfoniques. Les masses  $m/z$  15, 26 et 28 issues de la seconde étape peuvent être respectivement attribuées à un fragment  $\text{CH}_3^+$ , une molécule de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et une molécule  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Le pic de dégradation de la masse  $m/z$  15 est légèrement décalé par rapport à ceux des masses  $m/z$  26 et 28, qui sont centrées à  $565^{\circ}\text{C}$ .

Les pics de dégradation des masses  $m/z$  51 et 78 sont centrés à  $550^{\circ}\text{C}$ , tandis que celui de la masse 64 se situe à  $540^{\circ}\text{C}$ . La masse  $m/z$  64 est attribuée à une molécule de  $\text{SO}_2$ , la masse  $m/z$  51 au fragment  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_2)^{++}$  et la masse  $m/z$  78 à une molécule de benzène. Cela semble indiquer que les groupements  $\text{SO}_3\text{H}$  situés à l'extrémité du groupement arène sulfonique de la paroi se dégradent en premier, sous forme de  $\text{SO}_2$  dans un premier temps. De plus, il est fort probable que  $\text{SO}_2$  catalyse la dégradation du groupement arène sulfonique résiduel.

Le pic de dégradation centré vers  $570^{\circ}\text{C}$  a été précédemment observé dans les analyses thermogravimétriques de ce matériau sous azote [Fig.45 et section 4.1.3.1].

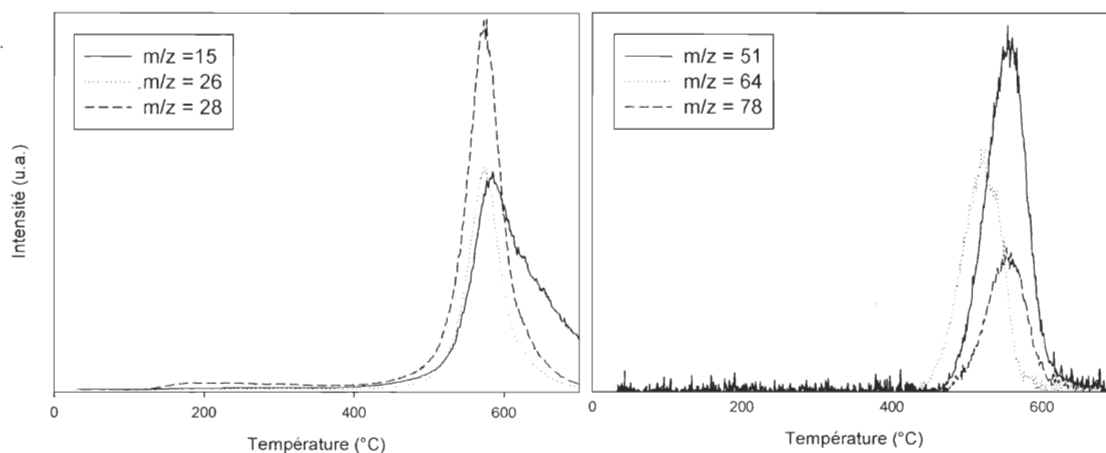


Figure 57. Décomposition thermique sous flux d'hélium de AS-MES-2 suivie par spectrométrie de masse

Le solide AS-MES-2 (Fig. 57) comme MES comporte un groupement éthane pontant au sein de son réseau. De plus, il possède le même groupement arène sulfonique qu'AS-SBA-15-2 dans sa paroi. Comme pour les matériaux MES et AS-SBA-15-2, seuls les pics des masses  $m/z$  les plus intenses ont été présentés. Comme précédemment, les masses  $m/z$  15, 26 et 28 à haute température sont respectivement attribuées à un fragment  $\text{CH}_3^+$ , une molécule de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et une molécule  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Elles correspondent à la fois à la décomposition des groupements éthanes pontants du réseau et à celle des groupements arènes sulfoniques de la

paroi. Les pics des masses  $m/z$  26 et 28 sont centrés à  $570^{\circ}\text{C}$  tandis que celui de la masse 15 se trouve à  $585^{\circ}\text{C}$ . Le même décalage a été observé avec les échantillons AS-SBA-15-2 et MES.

Les masses  $m/z$  51, 64 et 78 sont uniquement dues à la dégradation des groupements arènes sulfoniques de la paroi et correspondent respectivement au fragment  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_2)^{++}$ , à  $\text{SO}_2$  et au benzène. Les pics des masses  $m/z$  51 et 78 sont centrés à  $555^{\circ}\text{C}$  alors que le pic de la masse  $m/z$  64 est situé à  $525^{\circ}\text{C}$ . Le même décalage a été observé dans le cas de AS-SBA-15-2.

Le pic situé vers  $170^{\circ}\text{C}$  et correspondant à la dégradation du P123 n'est visible que sur le graphique de AS-SBA-15-2 (Fig. 57) mais il est également observé avec les matériaux AS-MES-2 et MES. L'intensité des pics provenant de la dégradation des groupements éthanes pontants du réseau cache ce pic dans le cas de ces deux matériaux. Cet écart au niveau des intensités est en accord avec celui observé dans les spectres RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de ces matériaux [section 4.1.4.].

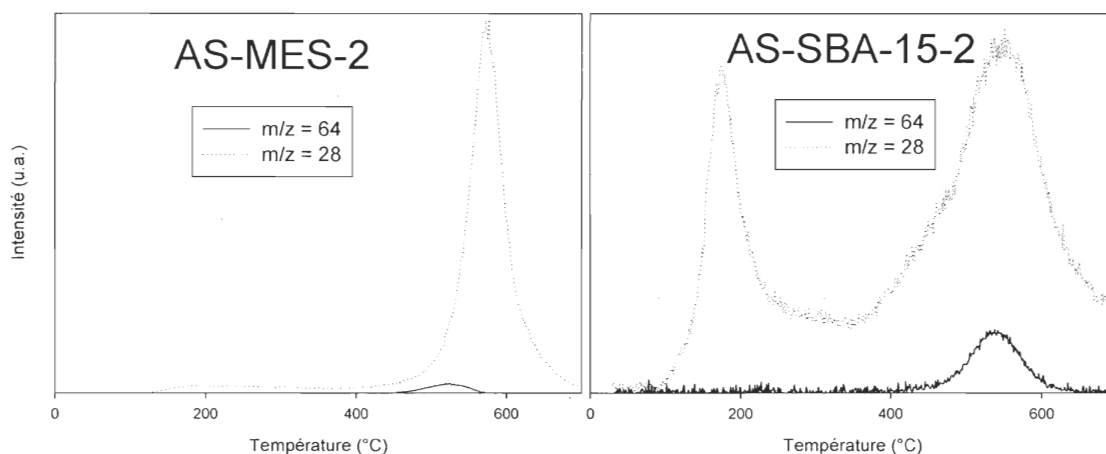


Figure 58. Décomposition thermique sous hélium de AS-MES-2 et AS-SBA-15-2 suivie par spectrométrie de masse

La figure 58 montre les masses  $m/z$  64 et 28 des matériaux AS-MES-2 et AS-SBA-15-2. Cette comparaison donne une indication visuelle du rapport  $m/z$  28 /  $m/z$  64 concernant la

dégradation débutant vers 400°C et démontre ainsi que ce rapport est clairement plus élevé dans le cas de AS-MES-2, ce qui s'explique par la présence des groupements éthanes pontants au sein du réseau. Les analyses thermogravimétriques sous azote de AS-MES-1 [section 4.1.3.1] montrent aussi le pic de dégradation centré vers 555°C.

Les résultats obtenus indiquent que les groupements éthanes pontants situés dans le réseau des matériaux MES et AS-MES-2 commencent à se décomposer à partir de 400°C sous atmosphère inerte tandis que la dégradation des groupements arènes sulfoniques débute vers 450°C et se déroule en plusieurs étapes (Fig. 59).

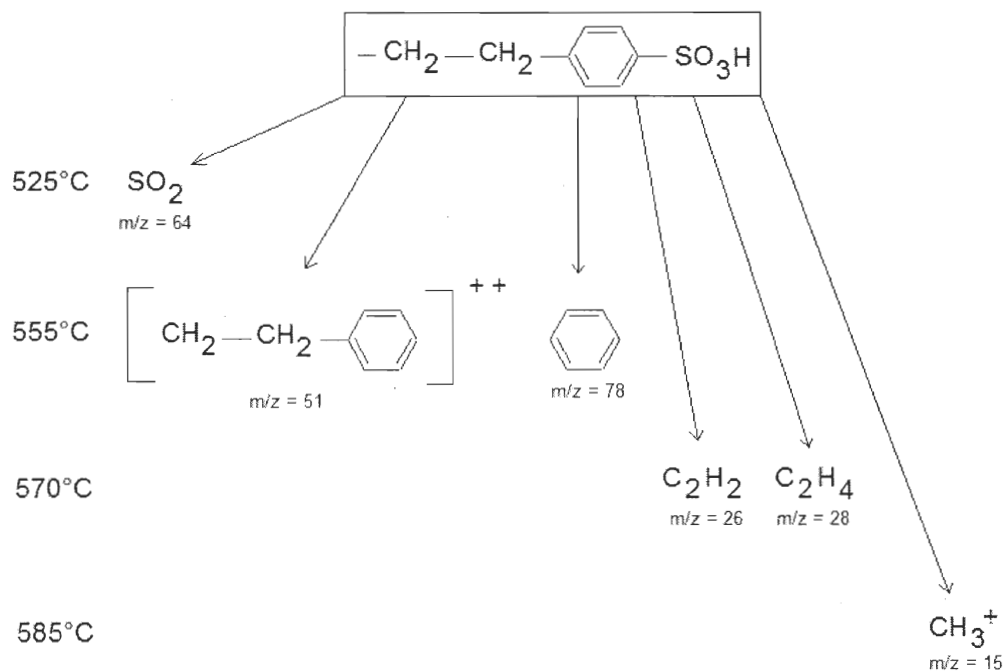


Figure 59. Schéma de la décomposition du groupement arène sulfonique

#### 4.2.1.2. Sous oxygène (10% $\text{O}_2$ dans de l'hélium)

En présence d'oxygène, les masses  $m/z$  28 et 44 sont les masses les plus intenses observées avec les trois matériaux hybrides. La masse  $m/z$  28, la plus intense quel que soit

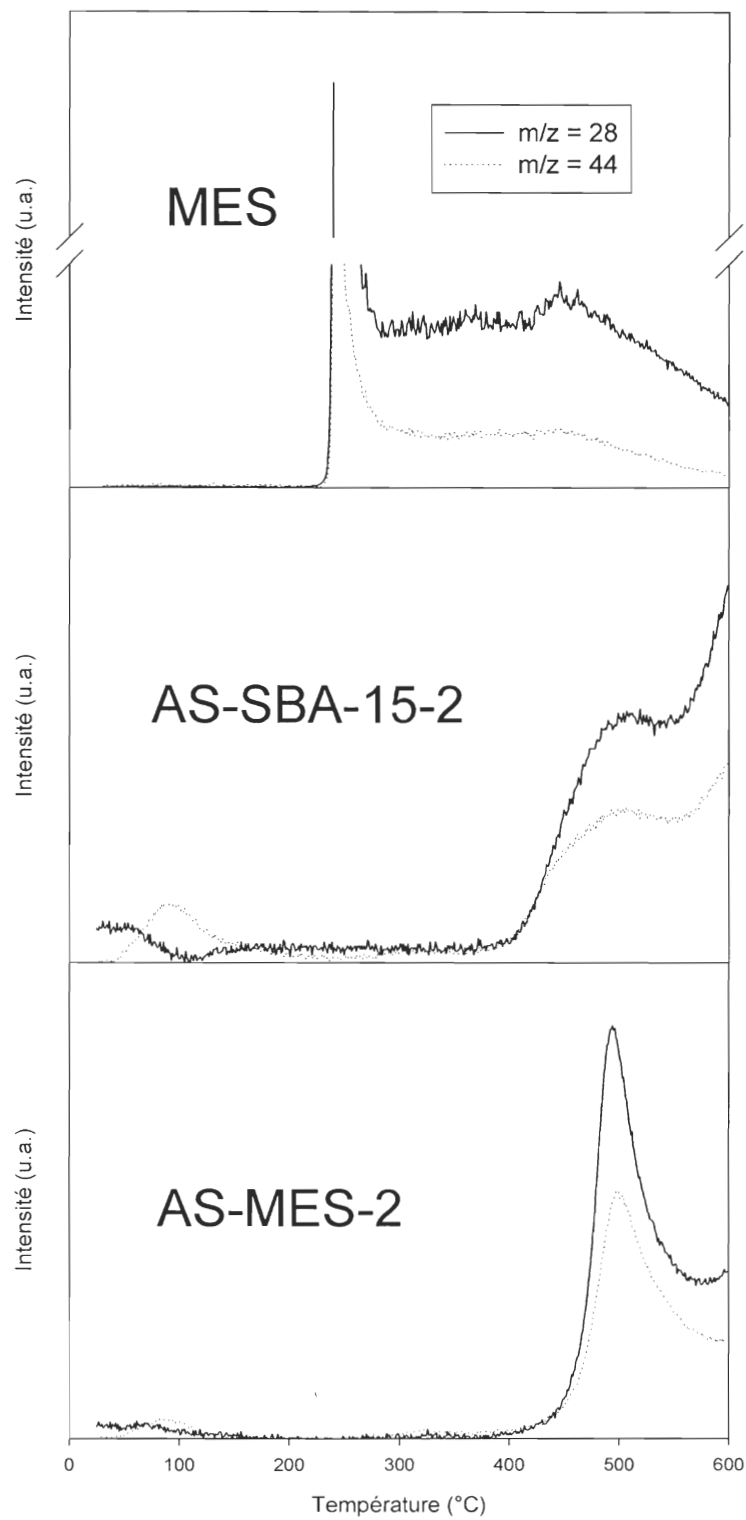


Figure 60. Décomposition thermique sous flux d'oxygène de MES, AS-SBA-15-2 et AS-MES-2 suivie par spectrométrie de masse

l'échantillon, est attribuée à une molécule de CO, la masse  $m/z$  44 à une molécule de CO<sub>2</sub>. Bérubé et Kaliaguine ont réalisé la dégradation thermique du P123 contenu dans les pores d'une SBA-15 « as made » dans les mêmes conditions [Bérubé et Kaliaguine, 2008]. Ils ont observé que le P123 se décomposait en trois étapes sous un flux d'oxygène. La première étape, la plus intense, se déroule entre 125 et 190°C, les deux autres se situant entre 190 et 300°C, puis entre 300 et 500°C.

Dans le cas de l'échantillon MES, deux étapes de dégradation ont été observées. Le pic très intense centré vers 240°C est attribué à la décomposition du P123 (Fig. 60). La seconde étape correspondrait à la dégradation des groupements éthanes pontants du réseau. Les mêmes pics aux mêmes températures ont été observés précédemment [section 4.1.3.2.].

Le solide AS-SBA-15-2 présente deux pics centrés à 500°C et 580°C, qui ont déjà été obtenus dans les analyses thermogravimétriques de ce matériau. Ces deux étapes s'expliqueraient par la décomposition des groupements arènes sulfoniques.

Enfin, la dégradation thermique de l'échantillon AS-MES-2 conduit à un pic, centré vers 500°C. Cependant, juste avant 600°C, l'apparition d'un nouveau pic est suspecté. Les analyses thermogravimétriques sur le matériau AS-MES présentaient un pic centré vers 450°C et un autre vers 560°C et avaient été attribuées à la décomposition des groupements arènes sulfoniques et éthanes pontants.

#### 4.2.2. Volumétrie d'azote (BET)

Les isothermes d'adsorption-désorption de plusieurs matériaux AS-MES sont représentées sur la Figure 61. L'échantillon AS-MES-2 n'a subi aucun traitement thermique, seulement l'extraction du structurant (P123). AS-MES-2 a ensuite été traité thermiquement sous flux d'hélium jusqu'à différentes températures (490°, 575°C et 700°C). Par exemple, l'échantillon AS-MES-2 traité jusqu'à 490°C a été désigné par AS-MES C490.

Ces températures ont été sélectionnées à partir des résultats obtenus précédemment (Fig. 57). En effet à 490°C, la décomposition des groupements éthanes pontants du réseau ainsi que celle des groupements arènes sulfoniques de la paroi a tout juste débutée. Ensuite à

575°C, au contraire, la majeure partie des ces groupements ont été dégradés. Enfin à 700°C, il semble que tous les groupements aient été décomposés.

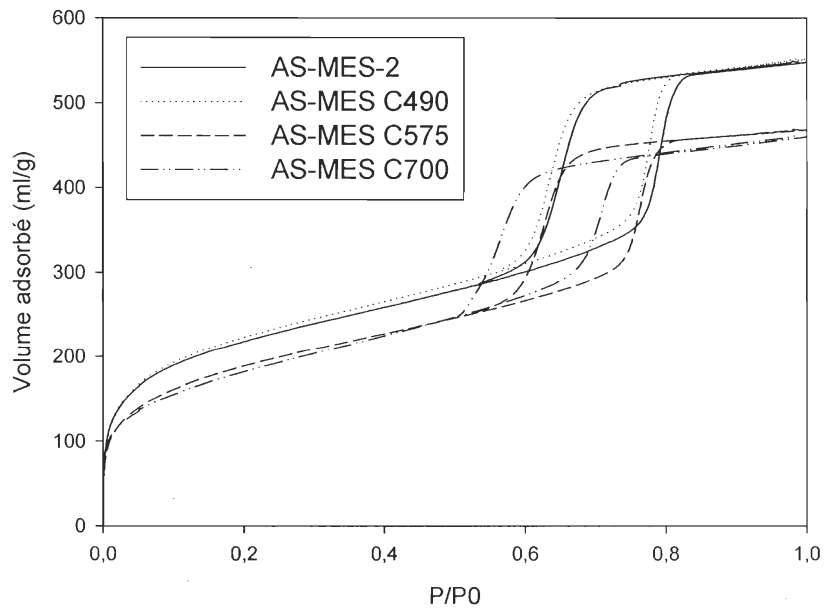


Figure 61. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons AS-MES traités à différentes températures

Les isothermes d'adsorption-desorption des différents matériaux sont toutes de type IV et présentent une large hystérèse, ce qui est caractéristique des solides mésoporeux. De plus, nous remarquons que les branches d'adsorption et desorption sont quasi parallèles.

Les isothermes d'AS-MES-2 et AS-MES C490 sont presque superposées, ce qui indique qu'à 490°C la structure mésoporeuse n'a pas été altérée. La surface spécifique (tableau 3) et la distribution de taille de pores (Fig. 62) de AS-MES C490 confirment cela, puisque les valeurs sont pratiquement les mêmes que celles obtenues avec le matériau AS-MES-2. Cela est en accord avec les résultats observés lors de la dégradation thermique suivie par spectrométrie de masse (Fig. 57).

A 575°C, la surface spécifique passe de 790 m<sup>2</sup>/g à 660 m<sup>2</sup>/g et le diamètre de pores reste quasiment inchangé. Nous remarquons que l'allure de l'isotherme de AS-MES C575 est la même que celle de l'échantillon AS-MES-2.



À 700°C, la même allure est de nouveau observée. Par rapport à AS-MES C575, la surface spécifique diminue légèrement. Dans le cas des matériaux AS-MES-2, AS-MES C490 et AS-MES C575, la température a eu peu d'effet sur le diamètre de pores, mais à 700°C nous remarquons une baisse importante. A 700°C, tous les groupements éthanes pontants du réseau ont été éliminés, et par conséquent, le réseau s'est en quelque sorte restructuré pour former un réseau purement silicique, ce qui expliquerait que l'échantillon AS-MES C700 possède une isotherme de type IV avec une hystèrese, et que le diamètre de pore ait diminuée de 5.9 à 4.7 nm.

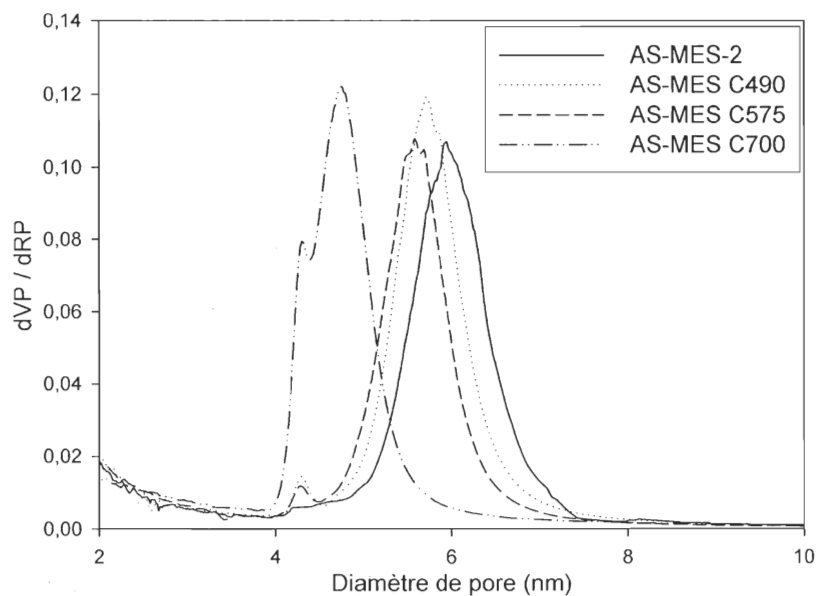


Figure 62. Distribution de pore BJH des échantillons AS-MES ayant subitement un traitement thermique à différentes températures

Le matériau AS-MES-2 présente une seule distribution de taille de pores centrée à 5.9 nm. Dans le cas des trois autres échantillons, nous observons un second pic situé vers 4.2 nm, peu intense dans le cas de AS-MES C490 et AS-MES 575, mais très intense dans le cas de AS-MES C700. Ce pic pourrait être attribué à une porosité de paroi, qui résulterait de la dégradation du P123 [Bérubé et Kaliaguine, 2008].

Tableau 3. Surface BET, diamètre de pores et volume poreux des échantillons AS-MES extrait et calcinés à différentes températures

Échantillon	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre de pores (nm)	Volume poreux (ml/g)
AS-MES-2*	780	5.9	1.79
AS-MES C490**	790	5.7	1.81
AS-MES C575**	660	5.6	1.52
AS-MES C700**	630	4.7	1.46

\* AS-MES-2 extrait non calciné

\*\* Cxxx où xxx correspond à la température de calcination

#### 4.2.3. Résonance magnétique nucléaire du <sup>13</sup>C

Les matériaux MES, AS-MES-2 et AS-SBA-15-2 ont été traités thermiquement sous flux d'hélium jusqu'à différentes températures. Les températures ont été sélectionnées en se basant sur les résultats de dégradation thermique suivie par spectrométrie de masse [section 4.2.1.1].

Les spectres RMN du solide du <sup>13</sup>C des échantillons MES et MES C450 sont représentés sur la Fig. 63. Le pic centré à 5 ppm correspond aux atomes de carbone de la liaison C-C des groupements éthanes pontants du réseau de MES [section 4.1.4. (Fig. 53)]. Le traitement thermique jusqu'à 450°C n'a aucun effet sur la position et l'intensité de ce pic. Les trois pics présents à 16, 71 et 77 ppm dans l'échantillon MES non traité ont été précédemment attribués au P123 non extrait. Dans le spectre de l'échantillon MES C450, ces pics sont absents, ce qui signifierait que le P123 est essentiellement éliminé à 450°C. Les groupements éthanes pontants du réseau n'ont pas été dégradés à 450°C, ce qui confirme les résultats précédemment observés [section 4.2.1.1].

La figure 64 regroupe les spectres RMN du solide du <sup>13</sup>C des échantillons AS-SBA-15-2 et AS-SBA-15 C480. Les pics du matériau AS-SBA-15-2 ont été précédemment attribués [section 4.1.4.]. Les différents carbones constituant le groupement arène sulfonique sont désignés par C<sup>I</sup>, C<sup>II</sup>, C<sup>III</sup>, C<sup>IV</sup>, C<sup>V</sup> et correspondent respectivement aux pics observés à

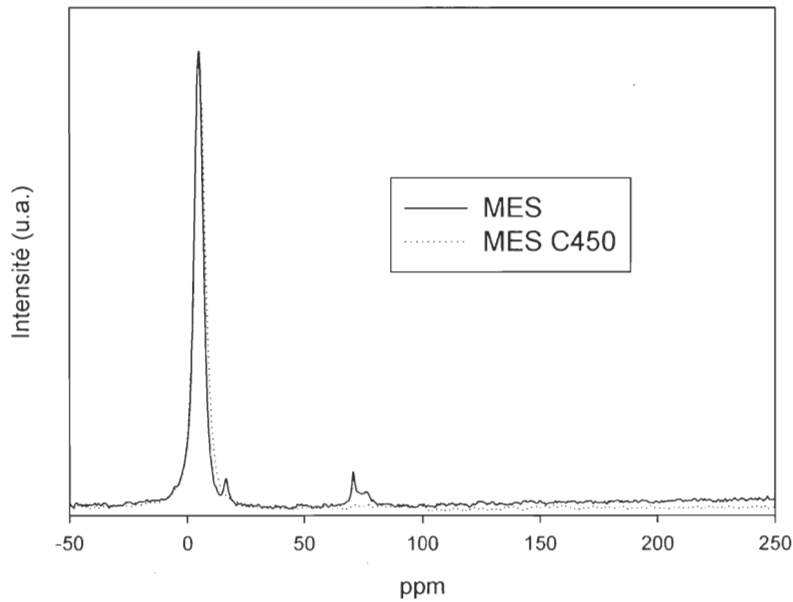


Figure 63. Spectres RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  des échantillons MES et MES C450

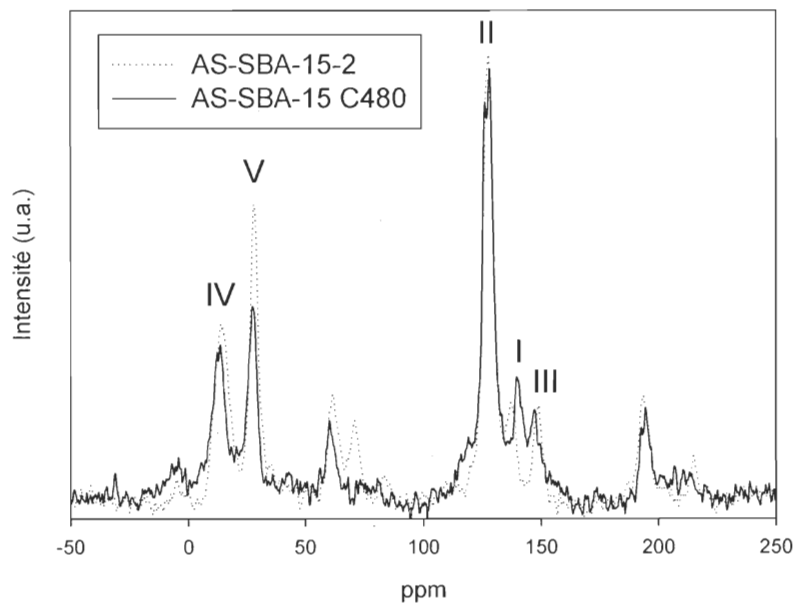


Figure 64. Spectres RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  des échantillons AS-SBA-15-2 et AS-SBA-15 C480

138, 128, 150, 15 et 29 ppm. Le traitement à 480°C conduit à une légère diminution de l'intensité de ces pics. Le pic localisé à 71 ppm dans le solide AS-SBA-15-2, qui est dû au

P123 non extrait, est absent dans le matériau AS-SBA-15 C480. À 480°C, il apparaît donc que le P123 est totalement éliminé. Les couples de pics situés à 62 et 194 ppm, puis 84 et 215 ppm sont respectivement dus aux bandes de résonance induites par la rotation. A 480°C, les groupements arènes sulfoniques ont commencés à se dégrader. Ceci est en accord avec les observations précédentes [section 4.2.1.1].

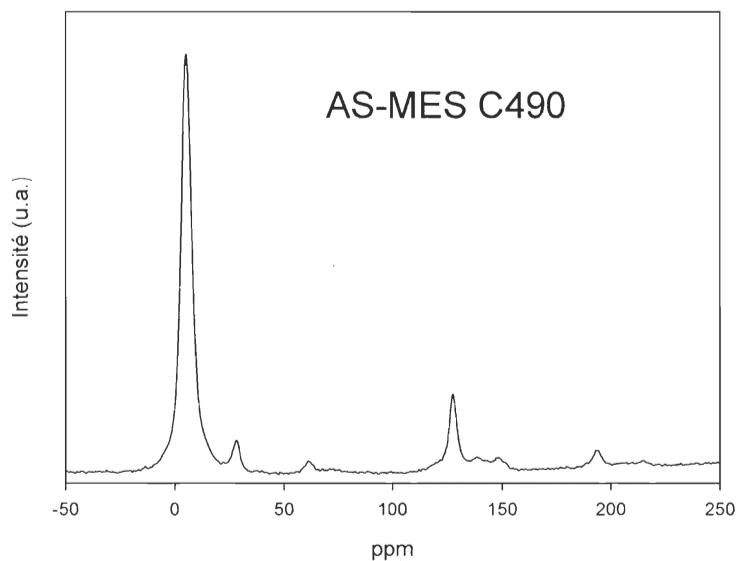


Figure 65. Spectres RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de AS-MES C490

Le spectre RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon AS-MES-2 non traité thermiquement se trouve dans la section 4.1.4. Les spectres des échantillons AS-MES C490, AS-MES C575 et AS-MES C700 sont représentés sur les figures 65-67. Le spectre de l'échantillon AS-MES C490 est quasiment identique à celui de AS-MES-2 non traité, la principale différence étant la disparition du pic à 71 ppm s'expliquant par l'élimination complète du P123 à 450°C.

Le pic centré à 5 ppm correspondant aux atomes de carbone de la liaison C-C des groupements éthanes pontants du réseau est encore très intense après un traitement thermique jusqu'à 490°C et 575°C (Fig. 65 et 66). À 575°C, nous remarquons l'apparition d'un épaulement au niveau de ce pic, qui indique que cette température a un effet sur le réseau du matériau AS-MES-2.

Dans le cas de AS-MES C700, ce pic est encore présent mais nous observons clairement le bruit de fond de l'appareil, ce qui indique que son intensité est extrêmement faible. En réalité,

nous pouvons considérer que les groupements éthanes pontants du réseau ont été totalement éliminés à 700°C.

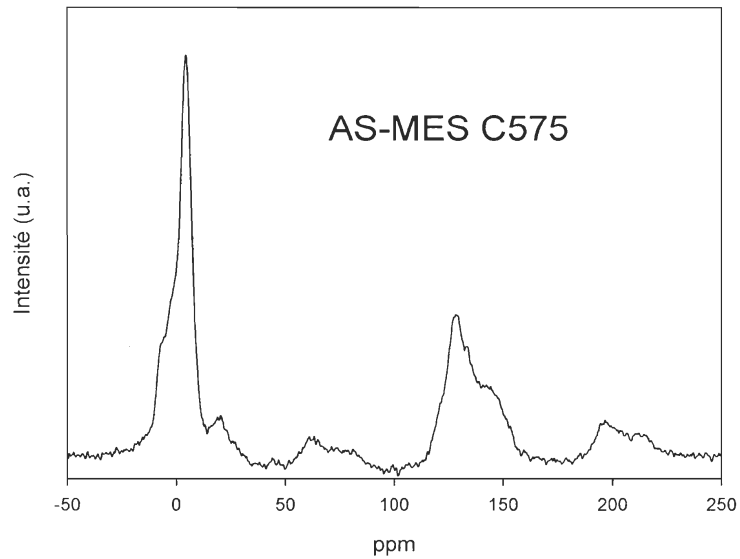


Figure 66. Spectres RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de AS-MES C575

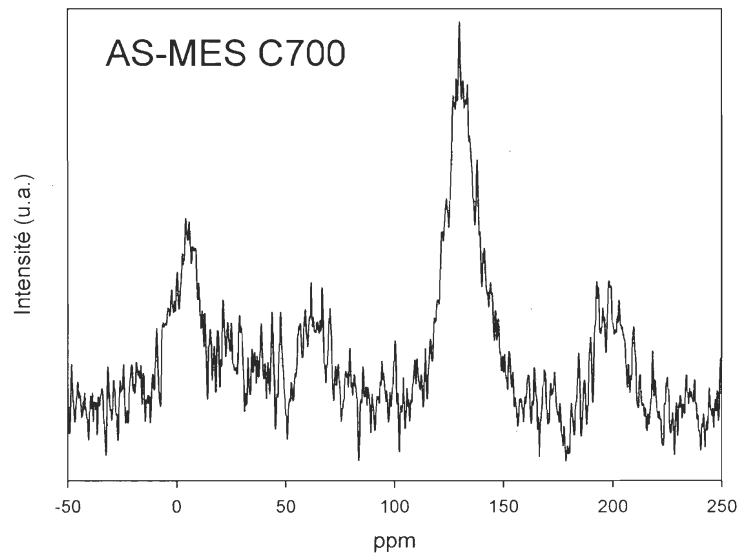


Figure 67. Spectres RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  de AS-MES C700

Les pics situés à 15, 29, 128, 138 et 150 ppm correspondent aux différents carbones présents dans le groupement arène sulfonique et sont respectivement désignés par  $\text{C}^{\text{IV}}$ ,  $\text{C}^{\text{V}}$ ,

C<sup>II</sup>, C<sup>I</sup>, C<sup>III</sup>. À 490°C, le pic à 15 ppm, qui était un épaulement dans le spectre de AS-MES-2 non traité, n'est plus visible. Il se peut qu'il soit confondu avec le pic situé à 5 ppm. Les quatre autres pics induits par les carbones du groupement arène sulfonique sont encore présents à 490°C.

À 575°C, seuls C<sup>I</sup>, C<sup>II</sup>, et C<sup>III</sup> sont encore visibles. Cependant C<sup>I</sup> et C<sup>III</sup> sont moins intenses et présents sous forme d'épaulements. De plus, l'intensité relative des bandes de résonance induites par la rotation a encore augmenté. Ces observations nous permettent d'affirmer que l'intensité globale diminue et donc que le matériau est plus altéré à 575°C qu'à 490°C.

À 700°C, nous discernons un pic situé à 128 ppm. Le bruit de fond de l'appareil est observé ce qui indique que son intensité est négligeable et qu'en réalité nous pouvons considérer que les groupements arènes sulfoniques ont été totalement éliminés à 700°C.

#### 4.2.4. Microscopie électronique à transmission

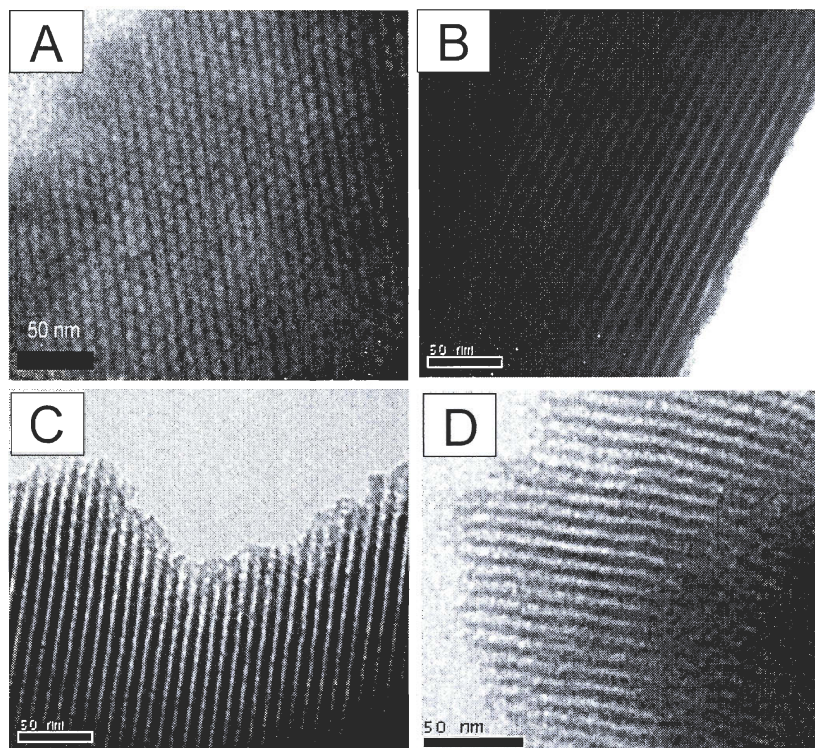


Figure 68. Clichés TEM de AS-MES-2 (A), AS-MES C490 (B), AS-MES C575 (C) et AS-MES C700 (D)

Le cliché TEM (Fig. 68A) du matériau AS-MES-2 non traité (simple extraction du P123 à l'aide d'éthanol) selon la direction (001) montre que les mésopores sont de tailles monodispersées et présentent une symétrie hexagonale. Les clichés B, C et D représentent respectivement les échantillons AS-MES C490, AS-MES C575 et AS-MES C700. Des pores unidimensionnels et monodispersés sont observés dans les trois cas. Il apparaît qu'à 490°C, 575°C et même à 700°C, la structure mésoporeuse du matériau AS-MES-2 est conservée.

#### 4.2.5. Conclusion

Cette étude montre tout d'abord de manière explicite que le P123 semble totalement éliminé à 450°C sous flux d'hélium et que la structure ainsi que les groupements fonctionnels des matériaux mésoporeux hybrides MES, AS-SBA-15-2 et AS-MES-2 sont conservés à cette température. L'extraction du P123 à l'aide d'éthanol ne permet pas d'éliminer totalement ce dernier. Le traitement thermique employé paraît être une solution plus efficace et sans risque pour le matériau hybride.

Sous hélium, les groupements arènes sulfoniques situés sur la paroi commencent à se dégrader à partir de 450°C, tandis que la dégradation des groupements éthanes pontants du réseau débute à 400°C. Sous air la décomposition des groupements organiques commencent vers 330°C. Ces résultats ont été confirmés à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

Après la décomposition des groupements éthanes pontants de son réseau hybride inorganique-organique, le matériau AS-MES se réarrange en réseau purement silicique, et a conservé sa structure mésoporeuse ordonnée et monodispersée.

Enfin, une mésoporosité de paroi issue de la dégradation des fragments de P123 a été observée dans le cas des échantillons AS-MES C490, AS-MES C575 et AS-MES C700.

### 4.3. Essais catalytiques

Trois différentes réactions catalysées par des sites acides et générant de l'eau ont été employées afin d'évaluer les performances catalytiques des divers matériaux mésostructurés

préparés : l'auto-condensation de l'heptanal, l'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol et enfin l'acétalisation du cyclohexanone selon deux voies (dont une ne génère pas d'eau).

Les masses des différents matériaux mis en jeu dans les essais catalytiques ne sont pas toujours identiques. En effet, pour chaque essai catalytique, la même quantité de sites acides (déterminé par un dosage acido-basique) a été introduite dans le réacteur dans le but de comparer directement leurs activités spécifiques par site acide.

La zéolithe HY et l'Amberlyst-15 (résine polymérique sulfonique) sont deux catalyseurs commerciaux reconnus, qui ont été testés afin d'avoir une base de comparaison. La zéolithe HY a été sélectionnée puisqu'il s'agit d'une zéolithe, qui est un solide microporeux cristallin avec une bonne acidité, constituée d'un réseau aluminosilicique. L'Amberlyst-15 est une résine polymérique à base de polystyrènes sulfonés, qui est la fois hydrophobe et acide. Il s'agit d'un polymère donc son réseau est purement organique. La zéolithe HY a été préalablement calcinée 5h à 550°C. Tous les échantillons testés subissent un prétraitement de 1h sous vide à 60°C avant réaction.

#### 4.3.1. Auto-condensation de l'heptanal

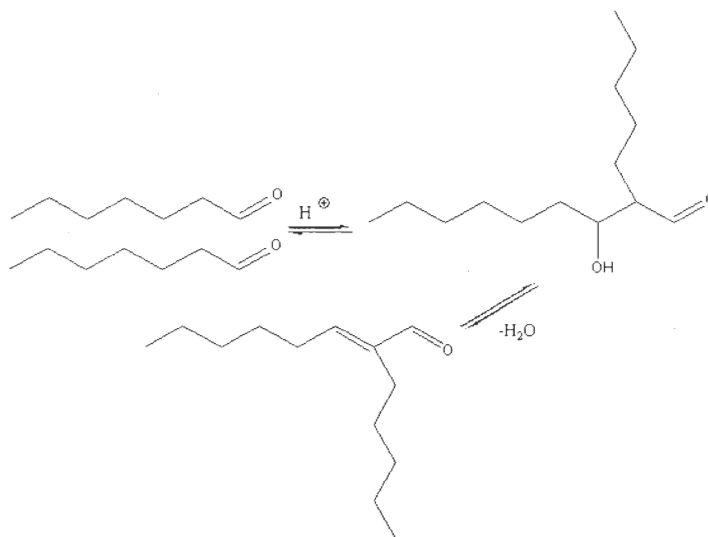


Figure 69. Schéma de la réaction d'auto-condensation de l'heptanal



La Figure 69 est une représentation schématique de la réaction d'auto-condensation de l'heptanal. En présence d'un catalyseur acide, deux moles d'heptanal réagissent pour former une mole d'aldol, qui se déshydrate pour conduire à une mole de crotonaldéhyde. Les analyses GC-MS des produits de réaction n'indiquent aucune trace d'aldol, qui est le produit intermédiaire de réaction. Le seul produit formé est le crotonaldéhyde. Par conséquent, la déshydratation secondaire de l'aldol (crotonisation) semble être plus rapide que sa formation.

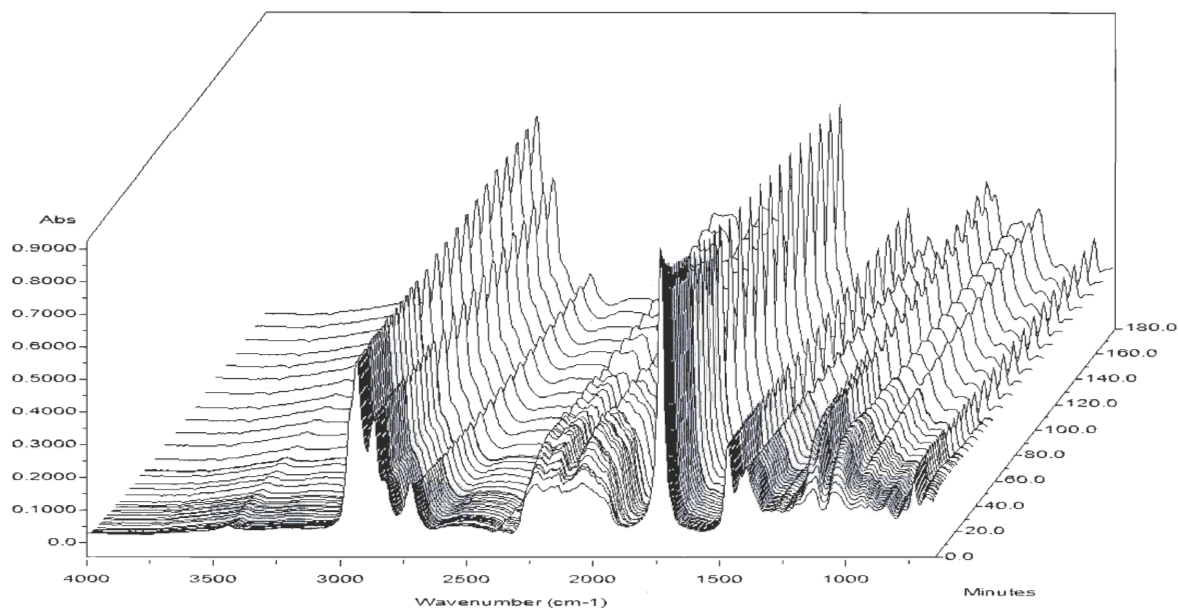


Figure 70. Spectre IR 3D de l'évolution milieu réactionnel en fonction du temps dans la réaction d'auto-condensation de l'heptanal à 75°C pour l'échantillon AS-MES-1

Les spectres FT-IR 3D de l'évolution du milieu réactionnel en fonction du temps obtenus avec le matériau AS-MES-1 sont représentés sur la Figure 70. La Figure 71 représente les spectres FT-IR 2D, dans l'intervalle 1650-1800  $\text{cm}^{-1}$ , à différents temps de réactions. Plus la réaction avance, plus l'intensité de la bande centrée vers 1720  $\text{cm}^{-1}$  diminue. Cette bande IR correspond à la vibration élongationnelle du groupement carbonyle C=O de l'heptanal.

La Figure 72 représente l'évolution de la conversion de l'heptanal obtenue en fonction du temps de réaction et ceci pour trois matériaux différents à 75°C. Au bout de 3h de

réaction, la conversion de l'heptanal obtenue pour les solides AS-MES-1, AS-SBA-15-1 et l'Amberlyst-15 est respectivement de 40%, 32% et 11%.

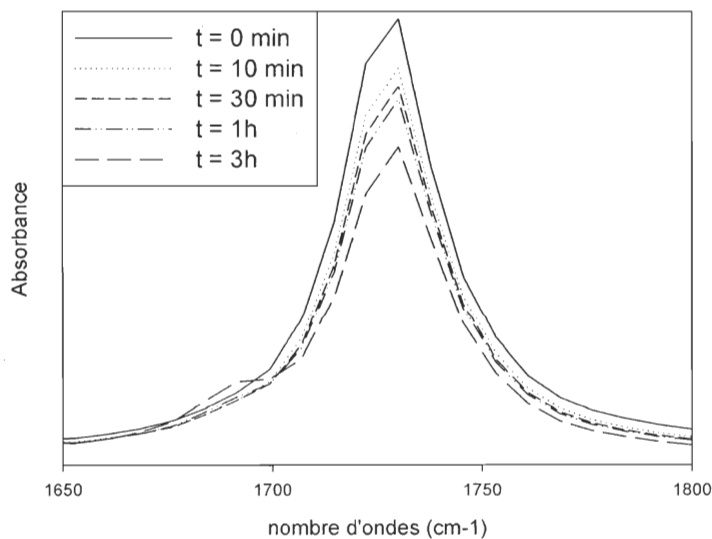


Figure 71. Spectre IR 2D de l'évolution de l'heptanal en fonction du temps dans la réaction d'auto-condensation de l'heptanal à 75°C pour l'échantillon AS-MES-1

La faible activité de l'Amberlyst-15 peut s'expliquer par la désactivation des sites acides par l'eau produite durant la réaction. Le plateau observé est atteint quand la vitesse de formation de l'eau est égale à la vitesse de désorption du site catalytique. Le même phénomène a été rapporté par [Aragon et al., 1993] dans la réaction d'auto-condensation du cyclohexanone. Dans ce cas, le réseau polystyrène de l'Amberlyst-15 est suffisamment enchevêtré pour empêcher la diffusion des molécules d'eau formées vers l'extérieur du site acide fort.

Les deux matériaux mésostructurés possèdent tous deux le même groupement acide arène sulfonique à la surface de leur paroi. Le caractère hydrophobe de AS-MES-1, induit par le groupement éthane présent dans son réseau, peut expliquer qu'il soit plus actif que AS-SBA-15-1, dont le réseau est purement silicique. La composition chimique du réseau de AS-MES-1 permet une diffusion plus rapide des molécules d'heptanal vers les sites acides.

Les résultats montrent clairement que la plus grande efficacité du matériau mésoporeux hybride AS-MES-1 s'explique non seulement par ses larges pores mais aussi par son réseau hydrophobe, celui-ci facilitant la diffusion de l'eau.

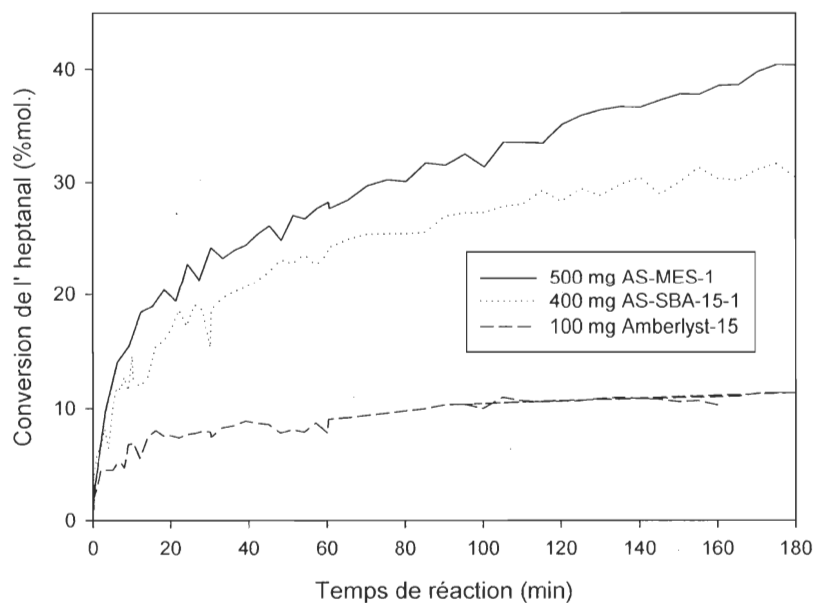


Figure 72. Conversion de l'heptanal dans la réaction d'auto-condensation de l'heptanal à 75°C pour différents échantillons

#### 4.3.2. Acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol

La réaction d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol en présence d'un catalyseur acide est schématisée ci-dessous (Fig. 73). Une molécule d'alcool réagit avec une molécule d'aldéhyde (ou de cétone) pour former un hémiacétal, qui réagit alors avec une seconde molécule d'alcool pour former l'acétal. Pour former une molécule d'acétal, deux molécules d'alcool sont donc nécessaires. Cette réaction produit une molécule d'eau.

Les Figures 74 et 75 représentent l'évolution des spectres FT-IR en fonction du temps de réaction obtenus avec le matériau AS-MES-2. La Figure 75 se concentre sur l'intervalle 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Elle montre que plus la réaction avance, plus l'intensité de la bande centrée vers 1720  $\text{cm}^{-1}$  diminue tandis que celle de la bande située à 1650  $\text{cm}^{-1}$  augmente.

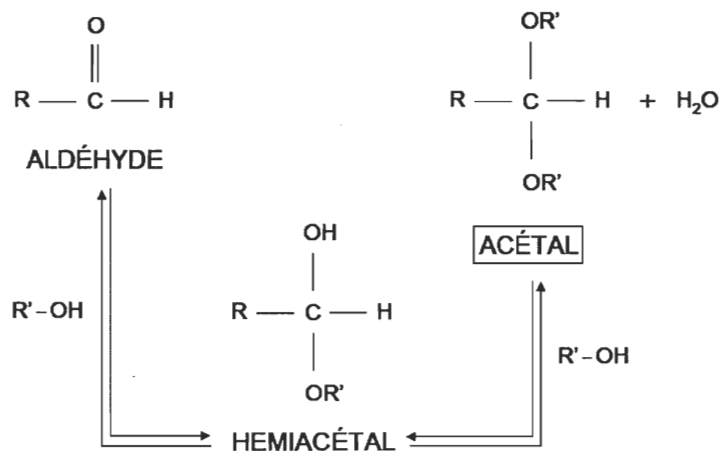


Figure 73. Schéma de la réaction d'acétalisation d'un aldéhyde par un alcool

L'heptanal possède deux bandes IR caractéristiques situées à  $1720 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) et à  $2700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ). La bande IR située à  $1650 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu_{\text{C-O-C}}$  de l'acétal formé par la réaction. La Figure 75 met clairement en évidence la consommation de l'heptanal pour former l'acétal.

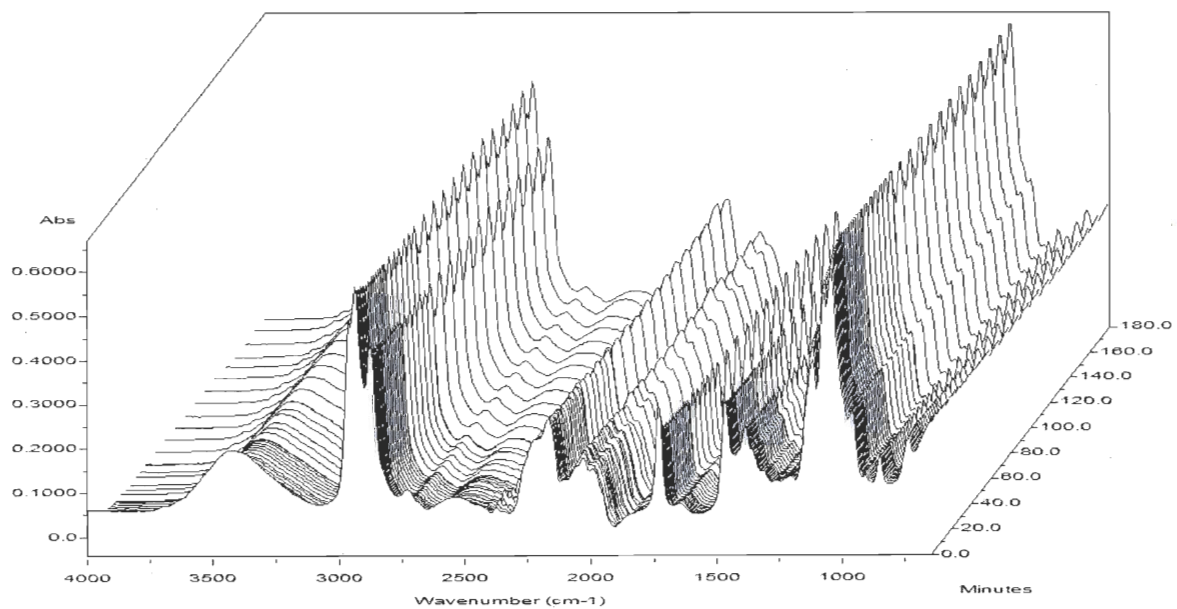


Figure 74. Spectre IR 3D de l'évolution du milieu réactionnel en fonction du temps dans la réaction d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol à  $75^\circ\text{C}$  pour AS-MES-2

La conversion de l'heptanal en fonction du temps de réaction et pour différents types de matériau est représentée sur la Figure 76. Le plateau observé après 10 minutes de réaction dans le cas de AS-MES-2 suggérerait que l'équilibre thermodynamique a été atteint. Un plateau similaire est observé pour les autres matériaux après 30 minutes de réaction.

La zéolithe HY est moins active que les matériaux mésoporeux hybrides et l'Amberlyst-15. La désactivation de la zéolithe HY doit être principalement due à un blocage des pores et/ou un empoisonnement des sites acides par l'eau.

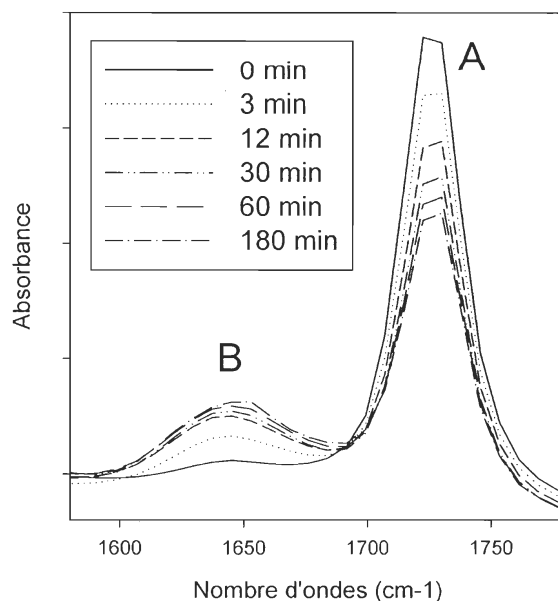
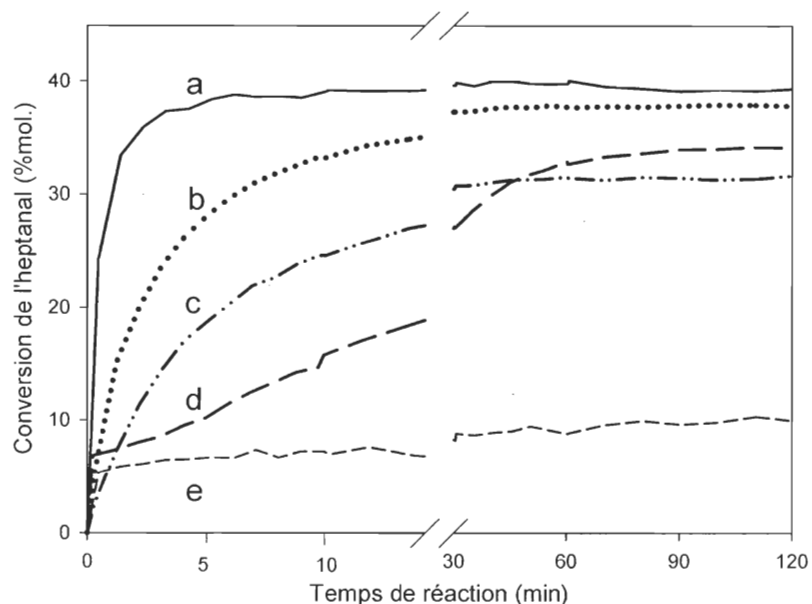


Figure 75. Spectre IR 2D de l'évolution de l'heptanal (A) et du dibutoxyheptane (B) en fonction du temps dans la réaction d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol à 75°C pour AS-MES-2

Dans le cas de l'Amberlyst-15, la vitesse initiale de réaction est élevée avant de diminuer fortement après quelques minutes de réaction. Après quelques secondes de réaction, l'Amberlyst-15, qui est une résine polymérique hydrophobe, gonfle et permet la diffusion des molécules d'eau, ce qui a pour conséquence l'empoisonnement des sites acides et donc un fort ralentissement de la vitesse de réaction. La différence d'activité en faveur de l'Amberlyst-15 par rapport à la zéolithe HY doit principalement être due au caractère hydrophobe des chaînes organiques de l'Amberlyst-15 alors que la zéolithe HY est constituée d'un réseau silicique hydrophile.



**Figure 76.** Conversion de l'heptanal dans la réaction d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol à 75°C (a) 250 mg AS-MES-2, (b) 250 mg PS-MES-1, (c) 250 mg AS-SBA-15-2, (d) 50 mg Amberlyst-15, (e) 125 mg zéolithe HY

Après 120 minutes de réaction, la conversion de l'heptanal, dans le cas de l'Amberlyst-15, est plus élevée que celle obtenue avec AS-SBA-15-2. Ceci peut être expliqué par une désactivation par l'eau plus rapide des sites acides de AS-SBA-15-2, qui présente un réseau silicique hydrophile. Durant les 30 premières minutes de réaction, AS-SBA-15-2 est plus active que l'Amberlyst-15. AS-SBA-15-2 possède des pores larges, qui permettraient une diffusion plus rapide de l'eau et par conséquent une vitesse de réaction plus élevée.

Les matériaux mésostructurés hybrides montrent un faible ralentissement de la vitesse de réaction grâce à leurs grandes ouvertures de pores permettant une diffusion rapide des réactifs vers les sites acides. AS-MES-2 et AS-SBA-15-2 possèdent tous deux des groupements arènes sulfoniques mais la composition chimique de leur réseau diffère. La Figure 76 montre que AS-MES-2 conduit à une conversion d'heptanal plus élevée que AS-SBA-15-2 ; cela serait dû à la présence des groupements éthanes au sein du réseau de AS-MES-2, qui permettraient une diffusion plus rapide de l'eau vers l'extérieur du pore.

Les résultats indiquent également que AS-MES-2 est plus efficace que PS-MES-1. Leurs réseaux respectifs ont la même composition chimique et contiennent des groupements éthanes pontants. Cependant, leurs groupements acides sulfoniques situés dans la paroi sont différents. Le noyau benzénique du groupement AS du matériau AS-MES-2 est plus électrophile que le propyle du groupement PS de PS-MES-1. Par conséquent, les sites acides de AS-MES-2 sont plus forts que ceux de PS-MES-1 et ceci expliquerait que AS-MES soit deux fois plus actif.

Enfin, la différence d'activité entre PS-MES-1 et AS-SBA-15-2 semble indiquer qu'un caractère hydrophobe plus fort est plus déterminant dans cette réaction que la force des sites acides.

Pour former le dibutoxyheptane (acétal), 2 moles de 1-butanol et 1 mole d'heptanal sont consommées. Le calcul de la conversion du 1-butanol (à partir des spectres FT-IR) montre une plus faible consommation de 1-butanol que la valeur attendue par rapport à la conversion de l'heptanal. Cette différence minimale est de l'ordre de 5%. Une explication plausible serait que la réaction est incomplète et qu'une fraction d'heptanal s'arrête à la formation de l'hémiacétal, qui ne nécessite qu'une seule mole de 1-butanol. Les spectres FT-IR, tout comme les analyses GC-MS, nous indiquent qu'il n'y a aucune trace d'hémiacétal.

L'autre explication possible serait donc la présence d'une réaction parallèle, qui pourrait être l'auto-condensation de l'heptanal [Shimizu et al., 2002]. Cela expliquerait que la consommation de l'heptanal soit légèrement supérieure à celle attendue d'après la stœchiométrie de la réaction d'acétalisation. Les résultats obtenus au 4.3.1. montrent que l'auto-condensation de l'heptanal est possible mais demande une masse importante de catalyseur. De plus, nous pensons que la faible contribution de la réaction d'auto-condensation sur la consommation d'heptanal est également due au fait que le 1-butanol, de part sa polarité, s'adsorbe sur les sites acides.

D'autre part, notre groupe de recherche a récemment rapporté que la réaction d'auto-condensation du 1-butanol en présence de matériaux mésostructurés hybrides de type AS-MES ou AS-SBA-15 nécessitait une température supérieure à 120°C [Sow et al., 2005]. Par conséquent, nous pouvons affirmer qu'essentiellement tout le 1-butanol est consommé par la



réaction d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol. Nous pouvons de plus considérer que la réaction secondaire d'auto-condensation de l'heptanal est négligeable.

D'après les analyses GC-MS, la sélectivité du dibutoxyheptane est d'environ 97%. Certains produits non désirés issus de la réaction sont susceptibles de rester fortement adsorbés sur les sites acides et même de boucher les pores [Climent et al., 1996]. Deux essais ont été effectués à 75°C avec une masse de catalyseur plus importante, à savoir 1 g de AS-MES-2 : le premier test en conservant le rapport stœchiométrique des réactifs (1-butanol/heptanal = 2), le second avec un rapport molaire égal à 10. Le premier test conduit à un plateau dont le maximum de conversion de l'heptanal est de 40%, c'est-à-dire la même valeur que celle obtenue avec 250 mg de AS-MES-2. Après 3h de réaction, les analyses GC-MS (octanal comme standard interne) du second test à forte concentration de 1-butanol indiquent que la conversion de l'heptanal atteint 97%. Les résultats de ces deux tests semblent indiquer que le plateau observé avec AS-MES-2 (test 1 et Fig. 76) serait bien dû à un équilibre thermodynamique. Cependant, la Figure 76 montre que les autres matériaux atteignent également un plateau situé à une conversion inférieure à 40%. Dans leurs cas, le plateau s'explique sans doute davantage par une désactivation plutôt qu'une limitation due à un équilibre thermodynamique. L'adsorption des molécules d'eau sur les sites acides expliquerait en partie cette désactivation.

#### 4.3.3. Acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate

Le triméthyl orthoformate (TMOF) est un orthoester de formule  $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ . La Figure 77 montre la réaction entre une molécule de TMOF et une molécule de cyclohexanone (CHX) afin de former une molécule de diméthoxycyclohexane (DC) et une molécule de méthanoate de méthyle en présence d'un catalyseur acide.

L'évolution 3D des spectres FT-IR en fonction du temps de réaction, obtenus avec le matériau AS-MES-3, est représentée sur la Figure 78. Les Figures 79 et 80 sont les représentations 2D de l'évolution des spectres FT-IR, respectivement dans les intervalles  $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  et  $1050\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de la bande centrée vers  $1715\text{ cm}^{-1}$  diminue



(Fig. 79) tandis que la réaction avance. Au contraire, l'intensité des bandes situées à 1730  $\text{cm}^{-1}$  à 1158  $\text{cm}^{-1}$  augmente (Fig. 80). La bande située à 1715  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration élongationnelle de la liaison C=O de CHX tandis que celle à 1158  $\text{cm}^{-1}$  est due à la présence de DC et celle à 1730  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration élongationnelle de la liaison C=O du méthanoate de méthyle. Les résultats montrent que le cyclohexanone est consommé pendant que le diméthoxycyclohexane et le méthanoate de méthyle sont formés.

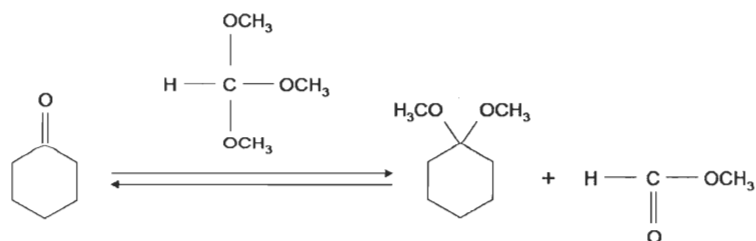


Figure 77. Schéma de la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate

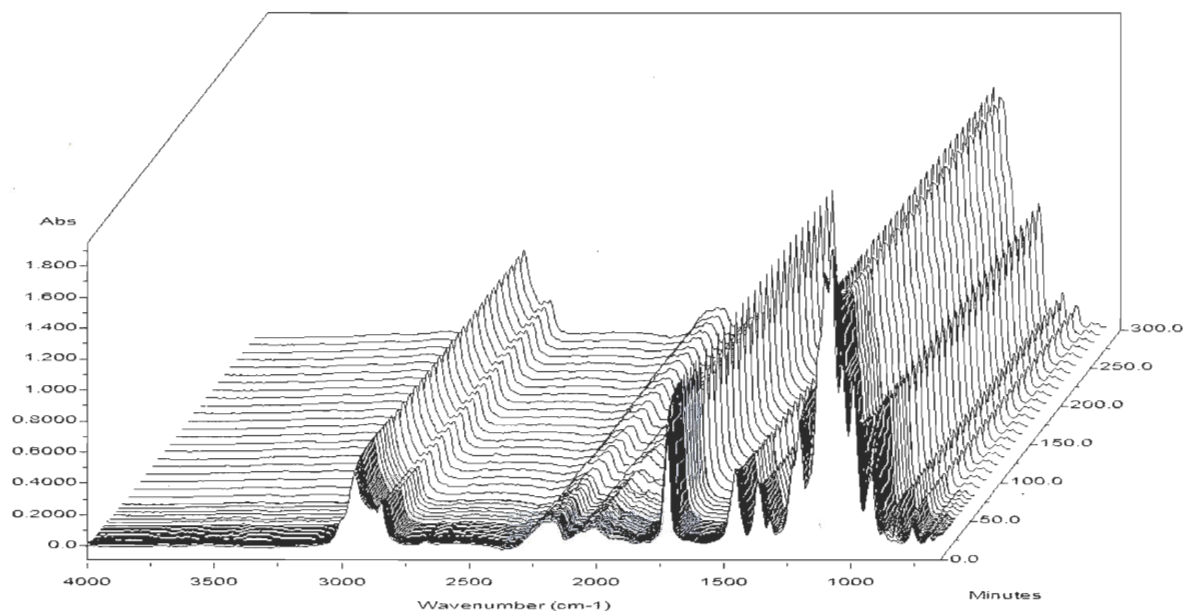


Figure 78. Spectre IR 3D de l'évolution du milieu réactionnel en fonction du temps dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate à 30°C (50 mg AS-MES-3, 100 mg d'eau désionisée ajoutée dans le réacteur avant de démarrer la réaction)

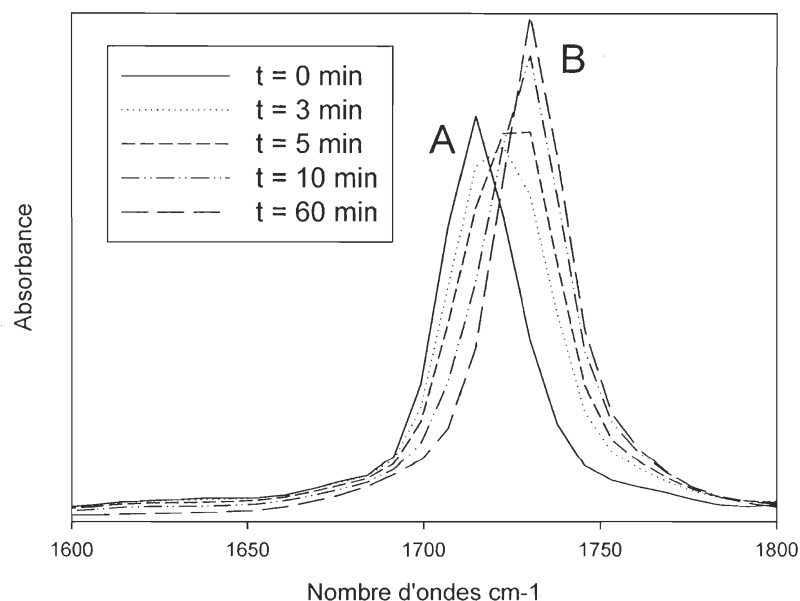
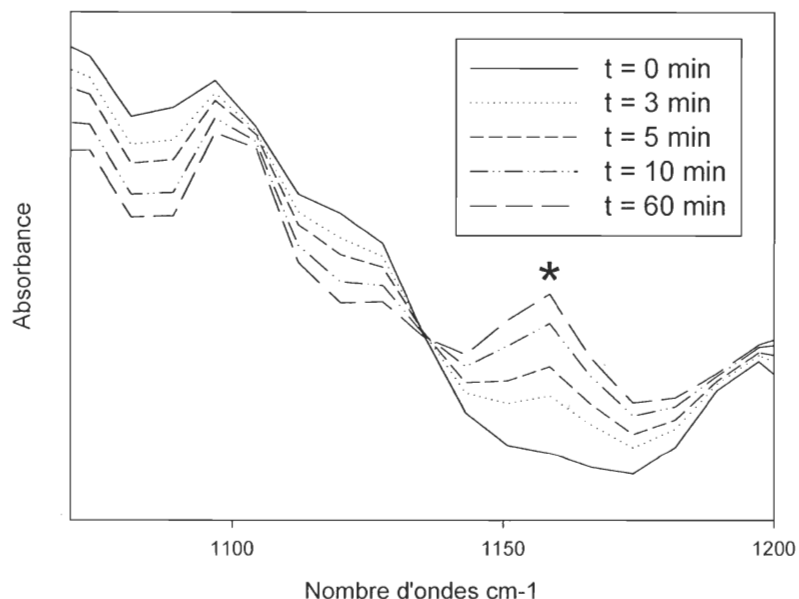


Figure 79. Spectre IR 2D de l'évolution du cyclohexanone (A) et du méthanoate de méthyle (B) en fonction du temps dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate à 30°C (50 mg AS-MES-3, 100 mg d'eau désionisée ajoutée dans le réacteur avant de démarrer la réaction).

L'acétalisation du cyclohexanone a été effectuée avec différentes masses de AS-MES-3 (Fig. 81). En absence de catalyseur la réaction ne se fait pas (Tableau 4). Quand la masse d'échantillon augmente, la conversion de CHX augmente jusqu'à atteindre une conversion de 100% avec 150 mg et 200 mg de AS-MES-3.

La vitesse initiale de réaction est très élevée et un plateau est immédiatement observé. La présence d'un plateau peut s'expliquer, soit par une désactivation des sites acides, soit par l'atteinte d'un équilibre thermodynamique. Le rendement et la sélectivité en DC augmentent quand la masse d'AS-MES-3 augmente et demeurent inférieurs à 100%, ce qui indique que DC n'est pas le seul produit de la réaction d'acétalisation provenant de CHX. Le second produit formé est l'hémiacétal, qui est le produit intermédiaire de la réaction. Le « Turn Over Number » (TON), qui s'exprime en mmol DC formé / mmol sites acides, nous renseigne sur le nombre de molécules de DC formé en une heure par site acide.



**Figure 80.** Spectre IR 2D de l'évolution du diméthoxycyclohexane (\*) en fonction du temps dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate à 30°C (50 mg AS-MES-3, 100 mg d'eau désionisée ajoutée dans le réacteur avant de démarrer la réaction)

De 25 à 150 mg, le TON est constant, ce qui suggère que le plateau observé sur la Figure 81 est dû à une désactivation des sites acides de AS-MES-3. S'il s'agissait d'un équilibre thermodynamique, le TON diminuerait quand la masse de AS-MES-3 augmente. Par ailleurs, la conversion maximale serait la même quelle que soit la masse de AS-MES-3 utilisée. Pour confirmer notre hypothèse, un test simple a été réalisé. Dans les mêmes conditions, après 1h de réaction, 50% de la masse initiale de CHX ont été ajoutés dans le réacteur. Aucun changement n'a été observé. S'il s'agissait d'un équilibre, l'ajout du CHX aurait déplacé cet équilibre et une quantité de CHX aurait été consommée pour former davantage de DC. Ce résultat confirme que le plateau obtenu est dû à la désactivation des sites acides de AS-MES-3. Dans le cas de la réaction avec 200 mg de AS-MES-3, le TON est un peu plus élevé, ce qui indique que davantage de moles de DC ont été formées. Cela suggérerait que les sites acides de AS-MES-3 sont un peu moins désactivés que dans les cas où la masse était inférieure à 200 mg.

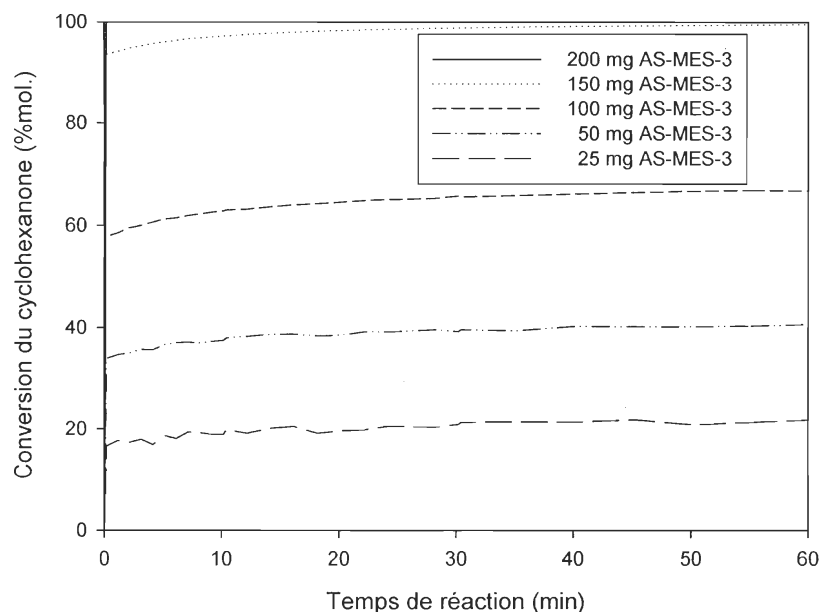


Figure 81. Conversion du cyclohexanone dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate à 30°C pour différentes masses de l'échantillon AS-MES-3

(la courbe correspondant à l'expérience réalisée avec 200 mg de AS-MES-3 est masquée par le cadre du graphique : la conversion du cyclohexanone atteint directement 100%)

Nous avons alors supposé qu'une impureté présente dans le TMOF était responsable de la désactivation des sites acides de AS-MES-3. Une certaine quantité de TMOF a été placée dans un bécher. Quelques grammes de tamis moléculaire (13X) ont été ajoutés et le tout a été agité durant 30 minutes à température ambiante. Après 30 minutes, le mélange est filtré afin de récupérer uniquement le TMOF. Le tamis moléculaire avait été préalablement calciné la veille durant une nuit à 550°C et placé immédiatement dans un contenant hermétique pour éviter qu'il soit en contact avec de la vapeur d'eau. Un essai a alors été réalisé à l'aide du TMOF purifié et 50 mg de AS-MES-3.

Comparativement avec l'expérience effectuée avec le TMOF non purifié, la conversion de CHX passe de 41% à 100%, le rendement en DC de 25% à 78% (Tableau 5). La sélectivité est également améliorée puisqu'elle passe de 60% à 78%. Enfin, le TON atteint 6.3, ce qui indique que les sites acides de AS-MES-3 ne sont plus ou sont beaucoup moins désactivés. Ces résultats montrent que le tamis moléculaire a piégé la molécule responsable

de la désactivation des sites acides et qu'en plus cette molécule est une impureté présente dans le TMOF.

Tableau 4. Effet de la masse de AS-MES-3 sur la conversion du cyclohexanone (%), le rendement (%) et la sélectivité (%) en diméthoxycyclohexane et le TON (t = 1h, T = 30°C, TMOF/CHX = 2 (mol.))

Masse (mg)	Conversion (%) cyclohexanone	Rendement (%) diméthoxycyclohexane	Sélectivité (%) diméthoxycyclohexane	TON*
0	0	0	-	-
25	23	13	55	2.0
50	41	25	60	2.0
100	69	55	80	1.9
150	100	75	75	2.0
200	100	80	80	2.3

\* nombre de moles de diméthoxycyclohexane formé par mol de sites acides après 1h de réaction

L'eau est susceptible d'empoisonner les catalyseurs acides en s'adsorbant fortement sur leurs sites acides. Nous avons émis l'hypothèse que l'impureté du TMOF responsable de la désactivation pouvait être l'eau. 8 mg d'eau désionisée ont alors été ajoutés dans le réacteur avant de démarrer la réaction. Ensuite, l'échantillon AS-MES-3 a été introduit dans le réacteur. Dans les essais avec l'eau, le TMOF utilisé n'a pas été purifié. Notre hypothèse s'est avérée fautive puisque l'ajout de 8 mg d'eau désionisée améliore les performances de AS-MES-3. Le TON atteint 3.3 ce qui indique que les sites sont moins désactivés qu'auparavant. Afin de confirmer ces résultats, une plus grande quantité d'eau désionisée a été ajoutée au mélange réactionnel, à savoir 100 mg. La conversion de CHX atteint alors 100%, le rendement en DC et la sélectivité en DC 80%. Le TON, quant à lui, passe de 3.3 à 6.4. L'ajout d'une quantité d'eau ne désactive pas le matériau AS-MES-3 mais empêche au contraire la désactivation de ses sites acides.

Nous remarquons que l'essai avec le TMOF purifié et celui dans lequel 100 mg d'eau ont été ajoutés conduisent aux mêmes résultats. La sélectivité maximale en DC à 30°C semble être de 80% ce qui signifie que la sélectivité en hémiacétal est de 20%. Cela peut suggérer qu'un équilibre thermodynamique est atteint durant l'étape où l'hémiacétal se transforme en acétal.

Tableau 5. Effet de la purification du TMOF et effet de l'eau sur la conversion de cyclohexanone, le rendement et la sélectivité en diméthoxycyclohexane et le TON (t = 1h, T = 30°C, TMOF/CHX = 2 (mol.))

Échantillon	Masse (mg)	Conversion (%) cyclohexanone	Rendement (%) diméthoxycyclohexane	Sélectivité (%) diméthoxycyclohexane	TON*
AS-MES-3	50	41	25	60	2.0
AS-MES-3 <sup>a</sup>	50	100	78	78	6.3
AS-MES-3 <sup>b</sup>	50	52	41	79	3.3
AS-MES-3 <sup>c</sup>	50	100	80	80	6.4

\* nombre de moles de diméthoxycyclohexane formé par moles de sites acides

<sup>a</sup> TMOF purifié à l'aide d'un tamis moléculaire (13X)

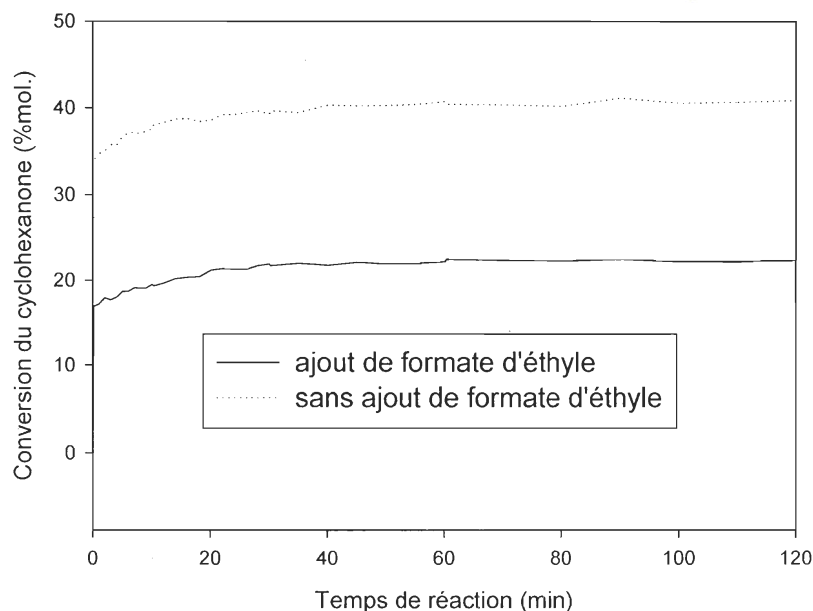
<sup>b</sup> 8 mg d'eau désionisée ajoutés dans le réacteur avant réaction (TMOF non purifié)

<sup>c</sup> 100 mg d'eau désionisée ajoutés dans le réacteur avant réaction (TMOF non purifié)

Parmi les quelques impuretés (< 0.2%) présentes dans le TMOF, l'une d'entre elles est le formate d'éthyle (EF), qui est un ester de formule  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH=O}$ . Nous avons supposé l'existence d'une compétition d'adsorption entre EF et TMOF sur les sites acides ce qui expliquerait la désactivation de ces sites. De plus, 1 mole de EF peut réagir avec 1 mole d'eau pour former 1 mole d'acide formique et 1 mole d'éthanol. Cette réaction pourrait expliquer pourquoi, lorsqu'on ajoute de l'eau au réacteur en présence de TMOF non prétraité, les sites acides de AS-MES-3 ne sont pas désactivés. La réaction avec 8 mg d'eau, qui ne conduit pas à 100% de conversion de CHX indiquerait que cette quantité d'eau est insuffisante pour convertir tout EF tandis que 100 mg d'eau semblent suffisants, puisque la conversion de CHX atteint dans ce cas 100%.

Pour vérifier l'hypothèse que EF est l'impureté responsable de la désactivation, 412 mg de EF ont été ajoutés au réacteur avant réaction. La conversion de CHX passe de 41% à 26% (Fig. 82), le TON de 2.0 à 1.6. Ces résultats montrent que EF désactive effectivement le solide AS-MES-3. La réaction où 100 mg d'eau sont introduits dans le réacteur avant réaction conduit à une conversion de CHX de 100%. Nous avons volontairement mis environ 4 fois plus de EF mais nous avons observé que le matériau AS-MES-3 n'est pas totalement désactivé. Ce résultat confirmerait la compétition d'adsorption entre EF et TMOF. Dans la réaction où 100 mg d'eau sont introduits dans le réacteur avant réaction, toutes les molécules

de EF n'ont pas dû être transformées mais la quantité restante était insuffisante pour désactiver totalement le solide AS-MES-3.



**Figure 82.** Effet du formate d'éthyle sur la conversion du cyclohexanone dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate à 30°C sur l'échantillon AS-MES-3

La conversion de CHX en fonction du temps de réaction, obtenue avec les différents échantillons, est représentée sur la Figure 83. Les quantités de matériaux employés diffèrent puisque le nombre de sites acides introduit dans le réacteur est gardé constant de manière à pouvoir comparer directement l'activité catalytique par site acide. Dans les cas des trois matériaux mésoporeux hybrides, la vitesse de réaction initiale est très élevée. AS-SBA-15-3 est le solide hybride le plus actif, suivi de AS-MES-3 et enfin de PS-MES-2. Dans ces conditions de réaction, l'Amberlyst-15 et la zéolithe HY présentent des activités très faibles. Le Tableau 6 regroupe l'ensemble de ces résultats.

Dans le cas de la zéolithe HY, le rendement en DC est nul, ce qui signifierait que la réaction s'arrête à la formation de l'hémiacétal. La faible ouverture de pores de la zéolithe HY peut expliquer ces résultats. L'Amberlyst-15 présente une conversion de CHX faible mais la meilleure sélectivité en DC. Le TON est relativement faible ce qui semble indiquer une désactivation des sites acides.

L'hybride AS-MES-3 présente une meilleure conversion et une bien meilleure sélectivité que PS-MES-2. La différence entre les deux matériaux est la nature du groupement organique ancré sur la paroi des mésopores : propyle sulfonique pour PS-MES-2, arène sulfonique pour AS-MES-3. Le proton du groupement AS-MES-3 est plus fort que celui de PS-MES-2 car le groupement phényle attire davantage les électrons que le groupement propyle. La différence de force acide pourrait donc expliquer que AS-MES-3 soit plus actif et sélectif que PS-MES-2.

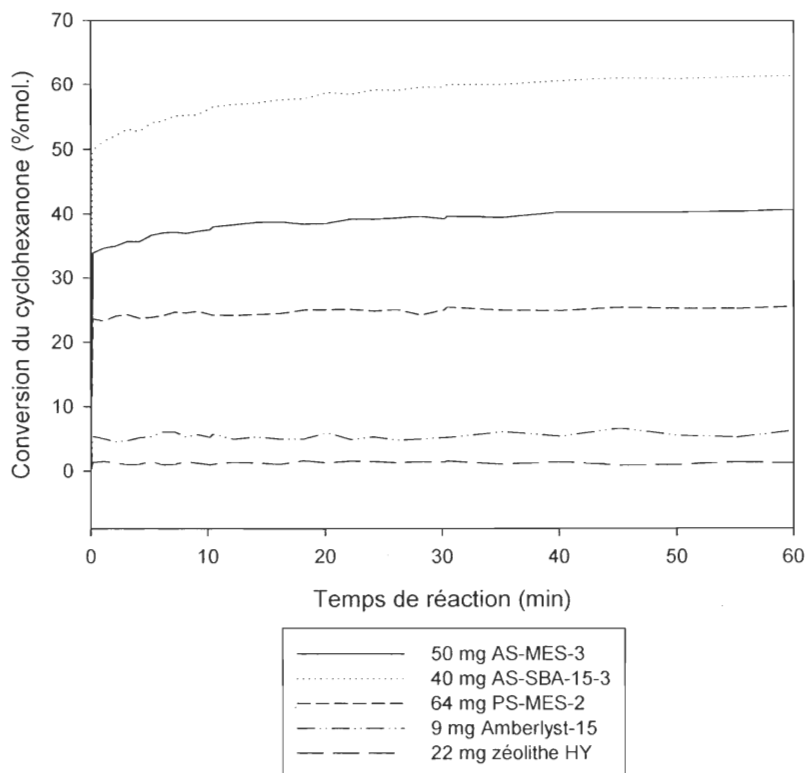


Figure 83. Conversion du cyclohexanone dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate à 30°C pour différents échantillons

AS-MES-3 et AS-SBA-15-3 contiennent tous deux le même groupement arène sulfonique dans leur paroi. La différence réside dans le fait que AS-MES-3 possède un réseau organosilicique tandis que le réseau de AS-SBA-15-3 est purement silicique. Les meilleures activité et sélectivité obtenues avec AS-SBA-15-3 pourraient être attribuées au fait que cet échantillon contient plus d'OH de surface et qu'une partie du formate d'éthyle (impureté



supposée de TMOF) puisse s'adsorber sur les OH de surface, désactivant alors moins les sites arènes sulfoniques. La valeur du TON confirme que AS-SBA-15-3 est moins désactivée que AS-MES-3.

Tableau 6. Effet du matériau sur la conversion du cyclohexanone, le rendement et la sélectivité en diméthoxycyclohexane et le TON ( $t = 1h$ ,  $T = 30^{\circ}C$ ,  $TMOF/CHX = 2$  (mol.))

Échantillon	Masse (mg)	Conversion (%) cyclohexanone	Rendement (%) diméthoxycyclohexane	Sélectivité (%) diméthoxycyclohexane	TON*
AS-MES-3	50	41	25	60	2.0
AS-SBA-15-3	40	64	48	74	3.8
PS-MES-2	64	26	7	28	0.6
Amberlyst-15	9	6	5	76	0.4
zéolithe HY	22	2	0	0	0

\* nombre de moles de diméthoxycyclohexane formé au bout de 1h par moles de sites acides

#### 4.3.4. Acétalisation du cyclohexanone par le méthanol

Le schéma de la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le méthanol est représenté sur la Figure 84. Deux moles de méthanol sont nécessaires pour former une mole de diméthoxycyclohexane (DC) à partir d'une mole de cyclohexanone (CHX). Cette réaction génère une molécule d'eau.

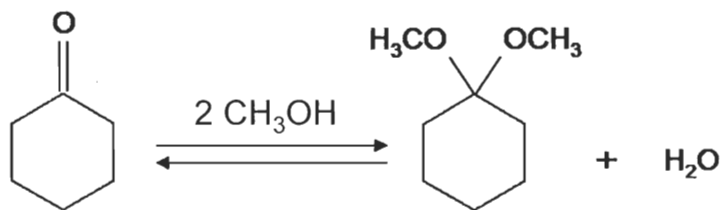


Figure 84. Représentation schématique de la réaction du cyclohexanone par le méthanol

Comme dans les réactions avec le triméthyl orthoformate (TMOF), la température de réaction est de  $30^{\circ}C$  et le volume de mélange dans le réacteur de 50 mL. Le rapport molaire méthanol/CHX est de 4 ce qui équivaut à une quantité de 188 mmol de CHX introduite dans

le réacteur. Concernant la réaction avec le TMOF, 50 mg de solide AS-MES-3 était utilisé pour 155 mmol de CHX. La masse de catalyseur utilisée est ajustée afin de garder le rapport mmol CHX / mmol sites acides constant. La masse utilisée de AS-MES-3 est alors de 60 mg.

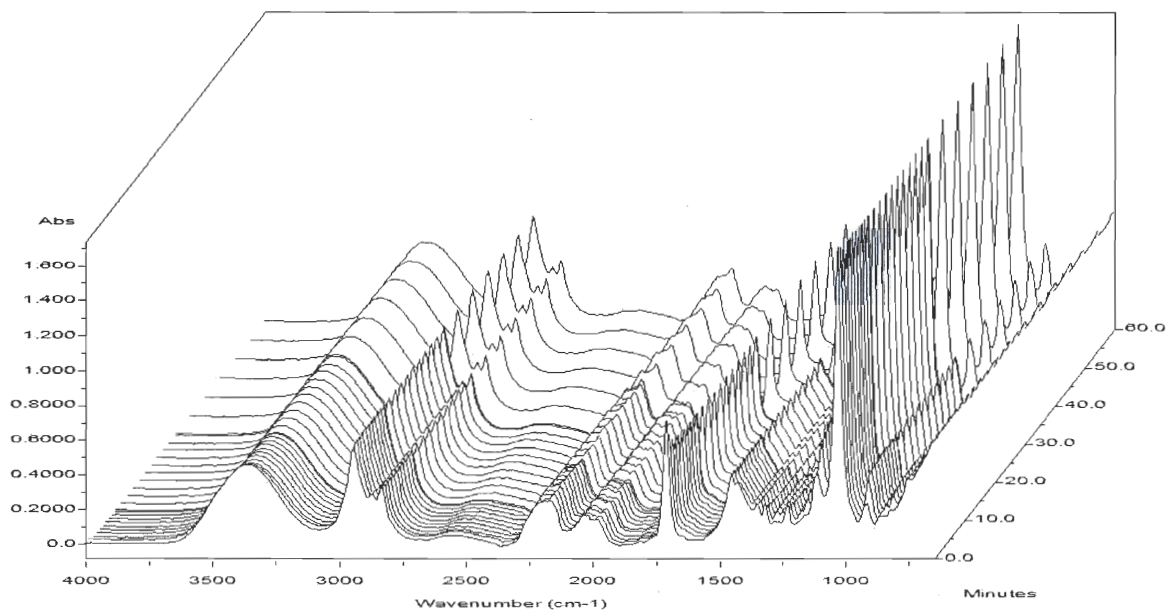


Figure 85. Spectre IR 3D de l'évolution du milieu réactionnel en fonction du temps dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le méthanol à 30°C pour AS-MES-3 (120 mg)

La Figure 85 représente l'évolution 3D des spectres FT-IR, en fonction du temps de réaction, obtenus avec le matériau AS-MES-3. Les Figures 86 et 87 se concentrent respectivement sur les intervalles 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$  et 1050-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Plus la réaction avance, plus l'intensité de la bande centrée vers 1706  $\text{cm}^{-1}$  diminue (Fig. 86) tandis que celle située à 1158  $\text{cm}^{-1}$  augmente (Fig. 87). La bande située à 1706  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration élongationnelle de la liaison C=O de CHX tandis que celle à 1158  $\text{cm}^{-1}$  est due à la présence de DC. Les Figures 86 et 87 montrent que CHX est consommé pendant que DC est formé.

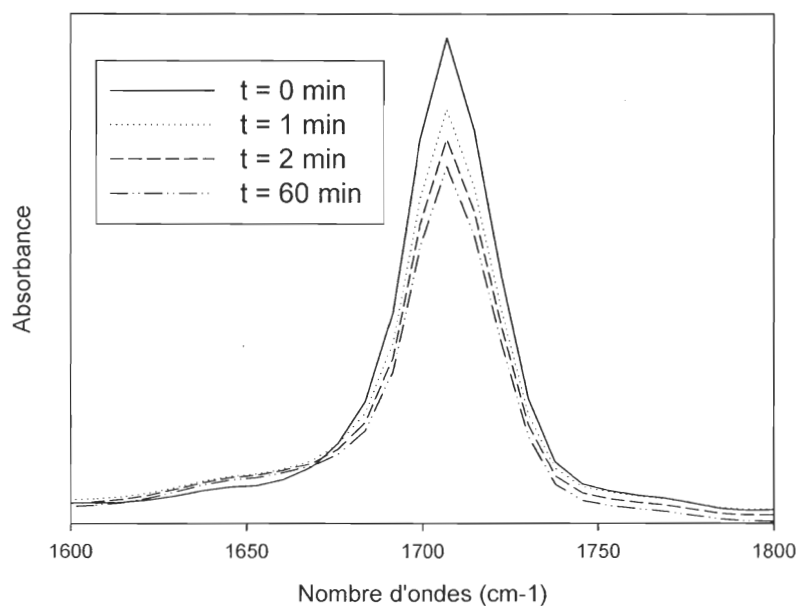


Figure 86. Spectre IR 2D de l'évolution du cyclohexanone en fonction du temps dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le méthanol à 30°C pour AS-MES-3 (120 mg)

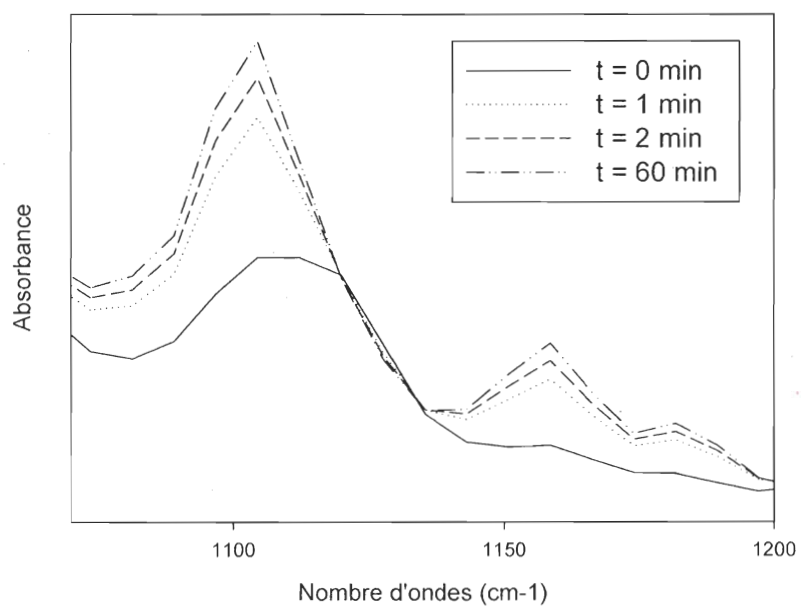


Figure 87. Spectre IR 2D de l'évolution du diméthoxycyclohexane en fonction du temps dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le méthanol à 30°C pour AS-MES-3 (120 mg)

L'effet de la masse du solide AS-MES-3 sur la conversion de CHX a été étudié (Fig. 88). Au bout de 30 minutes de réaction, le même plateau est atteint quelle que soit la masse de catalyseur utilisée. Ce plateau peut s'expliquer, soit par une désactivation des sites acides de AS-MES-3, soit par l'obtention d'un équilibre thermodynamique. La vitesse initiale de réaction la plus élevée est obtenue dans le cas où la plus grande masse (120 mg) de AS-MES-3 est introduite dans le réacteur.

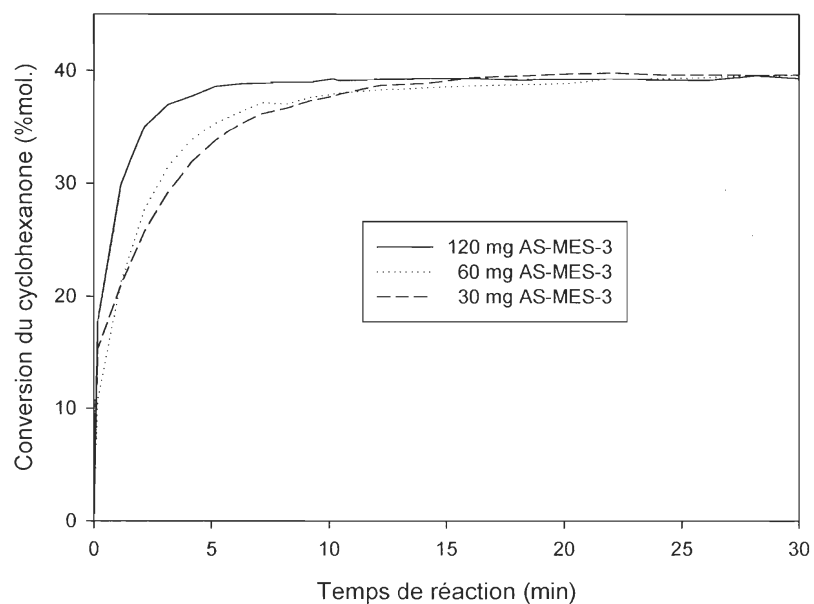


Figure 88. Conversion du cyclohexanone dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le méthanol à 30°C pour différentes masses de l'échantillon AS-MES-3

Le temps nécessaire pour atteindre le plateau est directement lié à la masse de AS-MES-3. En absence de catalyseur, la réaction n'a pas lieu (Tableau 7). Le TON, qui s'exprime en mmol DC / mmol sites acides, nous indique le nombre de molécules de DC formé par site acide. Au bout de 1h de réaction, la conversion de CHX, le rendement en DC et le TON sont quasiment identiques. Cela suggère un équilibre thermodynamique. Afin de confirmer notre hypothèse, dans les mêmes conditions, une quantité de CHX (50% de la masse de CHX initiale) a été introduite dans le réacteur après 1h de réaction. Une conversion de CHX de 4% a été observée. L'ajout d'une quantité de CHX a déplacé l'équilibre thermodynamique et d'autres molécules de CHX ont pu être transformées. De plus, nous

remarquons que la sélectivité en DC est proche de 100%, ce qui signifie que presque tout l'hémiacétal a été transformé en acétal.

Tableau 7. Effet de la masse de AS-MES-3 sur la conversion de cyclohexanone, le rendement et la sélectivité en diméthoxycyclohexane et le TON (t = 1h, T = 30°C, Méthanol/CHX = 4 (mol.))

Masse (mg)	Conversion (%) cyclohexanone	Rendement (%) diméthoxycyclohexane	Sélectivité (%) diméthoxycyclohexane	TON*
0	0	0	0	-
30	40	39	98	2.0
60	40	35	88	2.0
120	40	38	95	1.9

\* nombre de moles de diméthoxycyclohexane formé par moles de sites acides

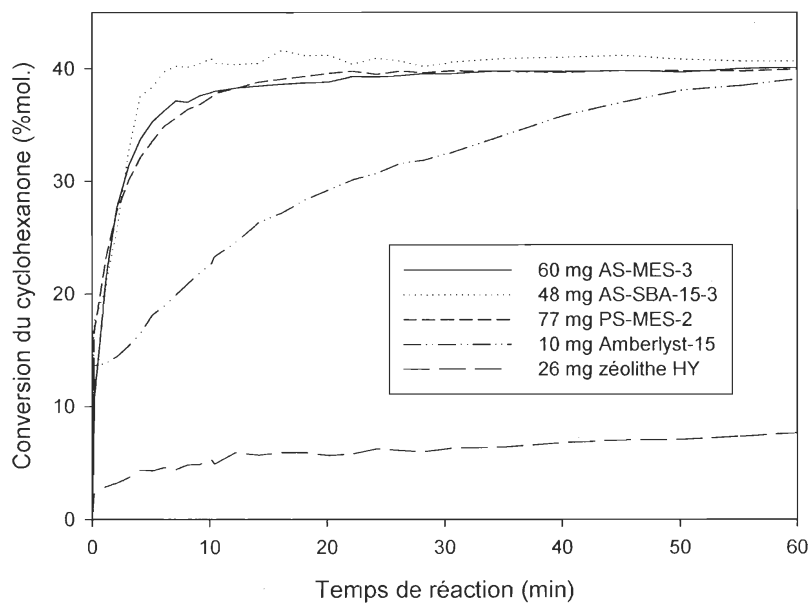


Figure 89. Conversion du cyclohexanone dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le méthanol à 30°C pour différents matériaux

Les performances catalytiques de différents échantillons ont ensuite été comparées (Fig. 89). Les trois matériaux mésoporeux hybrides atteignent rapidement le même plateau, qui correspond à une conversion de CHX de 40%. Leur vitesse de réaction initiale est très

proche. Contrairement à la zéolithe HY, l'Amberlyst-15 atteint ce même plateau au bout d'1h de réaction. Elle présente un comportement similaire à celui observé dans les réactions d'auto-condensation de l'heptanal et d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol. Au début de la réaction, la vitesse initiale est élevée pour ensuite diminuer subitement, ce qui pourrait s'expliquer par le gonflement de son réseau polymérique hydrophobe qui rejeterait l'eau générée par la réaction, entraînant alors l'empoisonnement partiel des sites acides.

Le Tableau 8 regroupe la conversion de CHX, le rendement et la sélectivité en DC et le TON des différents échantillons testés. Les trois matériaux mésoporeux hybrides et l'Amberlyst-15 présentent une sélectivité en DC supérieure à 90% tandis que la zéolithe HY ne forme pas du tout de DC. Dans son cas, la réaction s'arrête à la formation de l'hémiacétal, qui doit limiter la diffusion des molécules et est susceptible de boucher les pores de la zéolithe.

Tableau 8. Effet du matériau sur la conversion de cyclohexanone, le rendement et la sélectivité en diméthoxycyclohexane et le TON (t = 1h, T = 30°C, Méthanol/CHX = 4 (mol.))

Échantillon	Masse (mg)	Conversion (%) cyclohexanone	Rendement (%) diméthoxycyclohexane	Sélectivité (%) diméthoxycyclohexane	TON*
AS-MES-3	60	40	35	88	2.9
AS-SBA-15-3	48	41	36	88	2.9
PS-MES-2	77	40	36	90	2.9
Amberlyst-15	10	39	35	90	2.8
zéolithe HY	26	8	0	0	0

\* nombre de moles de diméthoxycyclohexane formé par moles de sites acides

L'Amberlyst-15 a deux avantages par rapport à la zéolithe HY. Elle n'a pas une faible ouverture de pores et possède en plus un réseau polymérique hydrophobe, ce qui lui permet de présenter au bout d'1h la même efficacité que les matériaux mésoporeux hybrides. Dans le cas des trois matériaux hybrides et l'Amberlyst-15, le TON est identique, ce qui confirme que le plateau observé, quel que soit le catalyseur, est dû à un équilibre thermodynamique.

### 4.3.5. Conclusion

Les propriétés catalytiques des matériaux mésoporeux hybrides ont été étudiées dans quatre différentes réactions catalytiques.

Dans les réactions d'auto-condensation de l'heptanal, d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol et d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate, le caractère hydrophobe des solides AS-MES et PS-MES induit par les groupements éthanes pontants de leur réseau, permet à ces matériaux d'être plus actifs que les échantillons AS-SBA-15, dont le réseau est purement silicique.

La force acide est un paramètre qui joue un rôle dans la réaction d'acétalisation de l'heptanal par le 1-butanol et dans l'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate. En effet, les échantillons AS-MES sont plus efficaces que les solides PS-MES car l'acidité du groupement arène sulfonique induite par l'électroattraction du noyau benzénique est plus forte que celle du groupement propyle sulfonique.

Dans le cas de la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le triméthyl orthoformate, les résultats des divers échantillons sont à relativiser, en raison de la présence d'une impureté dans le triméthyl orthoformate, qui ne désactive donc peut être pas dans les mêmes proportions les sites acides des différents matériaux.

Un équilibre thermodynamique est très rapidement atteint dans la réaction d'acétalisation du cyclohexanone par le méthanol. La conversion maximale de cyclohexanone est de 41% et la sélectivité en diméthoxycyclohexane maximale de 90%. Le triméthyl orthoformate semble être un meilleur choix puisqu'une conversion de cyclohexanone de 100% est observée lorsque l'impureté (le formate d'éthyle) est éliminée. Cependant, la sélectivité en diméthoxycyclohexane obtenue ne dépasse pas 80%.

Dans l'ensemble des réactions, la zéolithe HY et l'Amberlyst-15, utilisés comme références, présentent des activités catalytiques généralement inférieures à celles obtenues avec les matériaux mésostructurés hybrides.