

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie, UMR 7177

THÈSE

présentée par :

Claire BERNARDON

soutenu le : **08 juillet 2016**

pour obtenir le grade de :

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Chimie / Catalyse hétérogène

**LES ZEOLITHES COMME
CATALYSEURS « VERTS » POUR LA
SYNTHÈSE ORGANIQUE :
de leur synthèse à façon à leurs applications en
chimie organique**

THÈSE dirigée par :

M. LOUIS Benoît
M. PALE Patrick

Chargé de Recherches, Université de Strasbourg
Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme JABER Maguy
Mme VIGIER DE OLIVEIRA Karine

Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Maître de Conférences, Université de Poitiers

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. KIENNEMANN Alain
Mme PINAR PRIETO Ana Belen
M. VASILYEV Aleksander

Professeur Emérite, Université de Strasbourg
Chercheur, Paul-Scherrer Institut, ETH Zürich
Professeur, St-Petersburg State Forest Technical University

« Ever tried. Ever failed. No matter. Try Again. Fail again. Fail better. »

Samuel Beckett

A deux anges partis bien trop tôt, Corine et Nanard

Remerciements

Ces travaux de Thèse ont été conduits au Laboratoire de Synthèse et Réactivité Organiques et Catalyse (LASYROC) de l'Institut de Chimie de Strasbourg. Pour cela, je tiens à remercier très chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Benoit Louis et Patrick Pale, pour toute l'autonomie et la latitude qu'ils m'ont laissées durant ces années. Cependant, sans leur bienveillance, je n'aurais pas été à même de débiter tous ces sujets, aussi divers qu'intéressants qui ont façonné ce travail. Bien sûr, je n'oublie pas la Région Alsace et l'Université Fédérale de Rio de Janeiro, à l'origine du soutien financier de cette Thèse.

Je remercie vivement les membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci particulièrement à mes deux rapportrices, le Professeur Maguy Jaber et le Docteur Karine Vigier De Oliveira, ainsi qu'aux autres membres du jury, les Professeurs Alain Kiennemann et Aleksander Vasilyev, et les Docteurs Ana Belen Pinar Prieto et Stefan Chassaing.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'ICPEES pour l'accès aux différentes techniques de caractérisation (DRX, MEB, BET et GC-MS), merci à Estelle Motsch, Thierry Romero et Ksenia Parkhomenko, merci Charlotte, Laetitia et Audrey ; grands mercis au service RMN, Jean-Daniel, Bruno, Maurice et Lionel. Merci à tous pour votre disponibilité et votre gentillesse.

Merci à tous les membres du LASYROC que j'ai côtoyés pendant 4 ans, pour les moments conviviaux partagés. Plus particulièrement, merci à mes collègues de zéolithes, notamment Audrey, Catarina et Alessandra, et aussi Joy, Pit, et Manel, devenus de véritables amis, pour votre entraide et votre bonne humeur. Je garderai le souvenir des moments joyeux et conviviaux que j'ai vécus avec « les chimistes » de l'Université, souvent autour d'un bon verre. Un grand merci à tous mes collègues de la Maison pour la Science en Alsace, pour ces formations scientifiques mémorables qui m'ont permis de m'épanouir dans l'action et la pédagogie.

Je crois que je n'aurais jamais assez de merci pour mes proches qui m'ont toujours soutenue et encouragée. A vous, papy, maman, papa, Jeanne et Vincent. A vous, les Zachwey, ma deuxième famille, votre présence et nos discussions m'auront aidée à « grandir » pendant ces années alsaciennes. A vous, Nana et Josette, mes deux piliers d'enfance. Merci aux « vieux » potes des parents, pour votre soutien à distance et votre présence. Merci aussi à tous

mes amis et collègues qui m'ont permis de retrouver mes montagnes en hiver, sur les pistes enneigées auvergnates, alsaciennes et alpines.

Merci Ani, c'était super de t'avoir comme colocataire pendant ta propre rédaction de thèse. J'ai hâte de venir te rendre visite en Bulgarie. Merci Marco et Justine, mon vieux couple préféré, bonne route pour vos thèses respectives. Merci Fiona, ma confidente et mon alliée en toute circonstance, ta thèse te mènera forcément là où tu le désires. Merci Mélaine, ma post-doc préférée, pour ton soutien, ta volonté communicative et ta joie de vivre, bon vent aux USA. Merci Marie-Luise, ma cantatrice adorée, tes chants et tes rires auront rythmé ces années, dans la joie et la spontanéité. Merci Margot, pour nos discussions constructives et ton exemple qui me donne envie d'aller encore plus loin. Tu seras la meilleure des sages-femmes dans mon cœur. Merci Marine, pour ta soif de toujours aller de l'avant, pour ta motivation, bon courage pour tes objectifs. Merci Charlotte & Arnaud, Angélique & Geoffrey, pour les moments de détente que nous avons partagés, bonne continuation à vous quatre. Merci Anaïs, je regrette de ne pas avoir pu assister à ton moment de gloire, mais ta rencontre sur la route est de loin la plus chouette. Ne te perds pas trop dans les étoiles à Tenerife !

Merci Jacques, Hélène, Sala et Nino, ma petite famille préférée, bon courage pour votre superbe projet, vivez vos rêves, je suis de tout cœur avec vous ! Merci Pinouze, Tom Pouce, Bubulle, Tom et Jess, mes vieux potes de la kfèt, pour tous ces moments inoubliables, votre soutien indéfectible et sincère. Merci à ALCANES et aux gens superbes que j'y ai rencontrés, Laurence, Feifei, Nico, Max, Jean, Bérénice, Sabine, Benjamin et Erika, Ian, Elodie... Merci Célestine, pour ta fidélité, ta bonne humeur et ta décontraction qui m'ont été bien utiles tout au long de ces années, courage pour ta soutenance toulousaine proche. Merci Bérénice et Réréo, pour votre accueil spontané et chaleureux, bonne continuation à vous deux.

Merci Manue, pour ton pep's et ton sens de l'accueil niçois. Merci à mes amis d'enfance dispersés, Lisa & Raphaël, Charlène, Laure et Karen, je ne vous oublie pas. Merci Marc, mon cher ami de toujours, pour ton soutien, courage pour la fin de ton Internat, je suis certaine que tu trouveras ta voie.

Enfin, un merci tout particulier à Yann qui aura eu le dur rôle de supporter, sans faillir, mes humeurs et mes coups de mou pendant ces mois de rédaction.

J'en oublie probablement, alors, à tous, sincèrement merci.

Table des matières

REMERCIEMENTS -----	V
TABLE DES MATIERES -----	VII
ABRÉVIATIONS -----	XI
TABLE DES FIGURES -----	XV
TABLE DES TABLEAUX -----	XXI
INTRODUCTION GENERALE -----	1
CHAPITRE I INTRODUCTION -----	3
1- 1- LA CHIMIE VERTE, UN ENJEU ENVIRONNEMENTAL-----	5
1- 1- 1- <i>Qu'est-ce que la chimie verte ?</i> -----	6
1- 1- 2- <i>Les indicateurs clefs de la chimie verte</i> -----	10
1- 2- LES ZEOLITHES : 229 STRUCTURES DECOUVERTES A CE JOUR ET UNE INFINITE DE POSSIBILITES-----	14
1- 2- 1- <i>Qu'est-ce qu'une zéolithe ? Histoire et structure</i> -----	14
1- 2- 2- <i>Une grande diversité de structures</i> -----	18
1- 2- 3- <i>De nombreuses propriétés et utilisations</i> -----	24
1- 2- 3- 1- Les adsorbants-----	25
1- 2- 3- 2- Les catalyseurs-----	27
1- 2- 3- 3- Les échangeurs d'ions-----	32
1- 2- 3- 4- Diverses utilisations-----	34
1- 3- LES ZEOLITHES : CATALYSEURS ACIDES SOLIDES-----	36
1- 3- 1- <i>L'acidité des zéolithes</i> -----	37
1- 3- 2- <i>Les zéolithes, à la frontière de la superacidité ?</i> -----	38
1- 3- 3- <i>Modifications de l'acidité post-synthèse (déalumination, passivation, addition de métaux)</i> -----	40
1- 3- 4- <i>L'effet de confinement</i> -----	42
1- 3- 5- <i>Quelques réactions acido-catalysées</i> -----	46
1- 3- 5- 1- L'acylation de Friedel-Crafts-----	46
1- 3- 5- 2- La réaction de Diels-Alder-----	50
1- 4- LA CROISSANCE CRISTALLINE DES ZEOLITHES-----	53
1- 4- 1- <i>Synthèses de zéolithes : méthodes et éléments constitutifs</i> -----	53
1- 4- 1- 1- La croissance cristalline en générale-----	54
1- 4- 1- 2- Un cas particulier : la zéolithe ZSM-5-----	60
1- 4- 2- <i>Les agents structurants additionnels</i> -----	67
1- 4- 2- 1- La bagasse de canne à sucre comme co-agent structurant-----	68
1- 4- 2- 2- Les diatomées comme support silicique-----	71

CHAPITRE II PROCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES	75
2- 1- SYNTHESSES DE ZEOLITHES	77
2- 1- 1- ZSM-5	77
2- 1- 2- FAU (Y)	80
2- 1- 3- LTA (A)	81
2- 1- 4- BEA	82
2- 1- 5- Modifications des zéolithes post-synthèse	82
2- 2- PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	84
2- 2- 1- L'acylation de Friedel-Crafts	84
2- 2- 2- La réaction de Diels-Alder	85
2- 2- 3- Réarrangement d'un acétal : mesure indirecte de l'acidité du solide	86
2- 3- PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSES ET DE CARACTERISATIONS UTILISEES	88
2- 3- 1- La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)	88
2- 3- 2- La Spectrométrie de Masse (MS)	89
2- 3- 3- La Diffraction des Rayons X (DRX)	90
2- 3- 4- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	91
2- 3- 5- La titration de l'acidité de Brønsted : marquage isotopique $^1\text{H} / ^2\text{D}$	91
CHAPITRE III STRATEGIES DE SYNTHESE ET CARACTERISATION DES ZEOLITHES	93
3- 1- INTRODUCTION	95
3- 2- CARACTERISATIONS	96
3- 2- 1- Nomenclature des catalyseurs	96
3- 2- 2- La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)	98
3- 2- 3- Analyse Thermogravimétrique et analyse Thermique Différentielle (TG-DTG)	99
3- 2- 4- La spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (XRF)	99
3- 2- 5- Technique de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	100
3- 3- LA BAGASSE DE CANNE A SUCRE	101
3- 3- 1- Etude structurale de la bagasse de canne à sucre	101
3- 3- 2- Synthèse de H-BEA en présence de bagasse et de ses composés	113
3- 3- 3- Synthèses de zéolithes FAU et LTA en présence de bagasse	120
3- 3- 4- Etude approfondie de la synthèse de ZSM-5 en présence de bagasse et de ses composés	126
3- 4- SYNTHESSES DE ZEOLITHES SUR UNE STRUCTURE ORGANISEE ET RICHE EN SILICIUM, LES DIATOMEES	140
3- 5- CONCLUSION	146
CHAPITRE IV CARACTERISATIONS DE L'ACIDITE DES ZEOLITHES	149
4- 1- INTRODUCTION	151
4- 2- MODIFICATION POST-SYNTHESE : LA PASSIVATION DE LA SURFACE EXTERNE	151
4- 3- MODIFICATION POST-SYNTHESE : CREATION D'EFAL ET SON RETRAIT EVENTUEL	159

4- 4- MODIFICATION POST-SYNTHESE : DOPAGE DE ZEOLITHES COMMERCIALES PAR DES METAUX -----	161
4- 5- DISCRIMINATION DE L'ACIDITE DE LEWIS/BRØNSTED -----	171
4- 6- EFFET DE L'ACIDITE DE BRØNSTED SUR LE CRAQUAGE DU N-HEXANE -----	176
4- 7- LE SAR ET LA RELATION STRUCTURE/COMPOSITION -----	178
4- 8- AUTRES TECHNIQUES D'ANALYSE DE L'ACIDITE -----	180
4- 9- CONCLUSION -----	183
CHAPITRE V ACYLATION DE FRIEDEL-CRAFTS -----	185
5- 1- INTRODUCTION : DESIGN SUR MESURE D'UN CATALYSEUR POUR L'ACYLATION DE FRIEDEL-CRAFTS -----	187
5- 2- OPTIMISATION DE LA REACTION D'ACYLATION PAR DES ACIDES CARBOXYLIQUES -----	187
5- 3- EFFET NEFASTE DU DOPAGE DES ZEOLITHES PAR DES ACIDES DE LEWIS DANS CETTE REACTION D'ACYLATION DE FRIEDEL-CRAFTS -----	197
5- 4- OPTIMISATION DES PROPRIETES DU CATALYSEUR ZSM-5 DANS CETTE REACTION D'ACYLATION -----	199
5- 5- VERS UNE VALORISATION DE LA BIOMASSE ET L'UTILISATION DE L'ACIDE LEVULINIQUE DANS CETTE REACTION D'ACYLATION -----	205
5- 6- CONCLUSION / OUVERTURE -----	206
CHAPITRE VI REACTION DE DIELS-ALDER -----	209
6- 1- INTRODUCTION : DESIGN SUR MESURE D'UN CATALYSEUR POUR LA REACTION DE DIELS-ALDER -----	211
6- 2- RESULTATS PRELIMINAIRES -----	213
6- 3- LES ZEOLITHES CONÇUES « SUR MESURE » ET LEURS EFFETS SUR LA REACTION -----	218
6- 4- TESTS COMPLEMENTAIRES -----	229
6- 5- CONCLUSION -----	231
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES -----	233
ANNEXE 1 PARTIE EXPERIMENTALE -----	241
A1- 1- LES ANALYSES EN GENERAL -----	243
A1- 1- 1- La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ¹ H et ¹³ C -----	243
A1- 1- 2- Calculs pour l'étalonnage interne en CPG -----	243
A1- 1- 3- Calculs pour la catalyse -----	243
A1- 2- REACTION DE DIELS-ALDER -----	244
A1- 2- 1- Identification des produits (RMN, GC-MS) -----	244
A1- 2- 2- Détails des différents calculs -----	247
A1- 3- ACYLATION DE FRIEDEL-CRAFTS -----	248
A1- 3- 1- Mécanismes réactionnels -----	248
A1- 3- 2- Identification des produits (RMN, GC-MS) -----	248
A1- 3- 2- 1- Anisole et acide propanoïque -----	249
A1- 3- 2- 2- Anisole et acide heptanoïque -----	253
A1- 3- 3- Détails des calculs à partir des bruts réactionnels -----	256

Table des matières

A1- 3- 3- 1- Acide heptanoïque-----	257
A1- 3- 3- 2- Acide propanoïque -----	259
A1- 4- REARRANGEMENT D'UN ACETAL : MESURE INDIRECTE DE L'ACIDITE DU SOLIDE -----	261
A1- 4- 1- Mécanismes réactionnels-----	261
A1- 4- 2- Identification des produits (RMN, GC-MS)-----	262
A1- 4- 3- Détail des calculs -----	266
ANNEXE 2 STRATEGIES DE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES ZEOLITHES -----	269
A2- 1- LA BAGASSE DE CANNE À SUCRE (AU BRÉSIL)-----	271
A2- 1- 1- Traitements -----	271
A2- 1- 2- Techniques d'analyses-----	271
A2- 2- LES ZÉOLITHES BEA (IS2M, UHA, MULHOUSE) -----	273
A2- 3- RESULTATS COMPLÉMENTAIRES LC-MS PAR ESI(-) -----	276
A2- 4- PROPRIÉTÉS TEXTURALES DE ZEOLITHES ZSM-5 SYNTHÉTISÉES AU LABORATOIRE-----	278

Abréviations

3D	3 dimensions
AFM	Atomic Force Microscopy
AH	Acide Heptanoïque
AL	Acide de Lewis
AP	Acide Propanoïque
BBU	Basic Building Unit
BEA	Bêta
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
CBUs	Composite Building Units
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CTABr	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DRX	Diffraction des Rayons X
E _A	Economie d'Atomes
E _C	Economie de Carbone
EDTA	Acide Ethylènediaminetétraacétique
EDX	Energy Dispersive X-ray
EFAI	Extra Framework Aluminum
E _M	Facteur Environnemental Molaire
EMY	Rendement Massique Efficace
ESI	Ionisation par Electro Spray

Abréviations

Facteur E	Facteur Environnemental
FAU	Faujasite
FCC	Fluid Catalytic Cracking
GIS	Gismondine
HF	Acide Fluorhydrique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IR	Spectroscopie Infra-Rouge
IZA	International Zeolite Association
LTA	Linde Type A
LTL	Linde Type L
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET ou TEM	Microscopie Electronique à Transmission
MFI	Mordenite Framework Inverted
MTG	Methanol To Gasoline
NaAlO ₂	Aluminate de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
OSDA	Organic Structure-Directing Agent
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
POM	Polyoxométallate
RMN	Rayonnement Magnétique Nucléaire

SAR	Silicon/Aluminum Ratio
SAXS-WAXS	Diffusion des Rayons X aux petits et grands angles
SBU	Secondary Building Units
SSA	Surface Spécifique
STY	Site Time Yield
TAA	Tetraalkylammonium
TEAOH	Tétraéthylammonium hydroxyde
TEOS	Tétraéthylorthosilicate
TG-DTG	Analyse Thermogravimétrique et Analyse Thermique Différentielle
TNT	2,4,6-trinitrotoluène
TOF	Turn Over Frequency
TPA	Tetrapropylammonium
TPABr	Bromure de tétrapropylammonium
TPAOH	Hydroxyde de tétrapropylammonium
TPD	Temperature Programmed Desorption
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons X
XRF	Spectrométrie de Fluorescence X

Table des Figures

<i>Figure 1: jour de dépassement de régénération annuelle de la planète depuis 45 ans (source AFP)</i>	5
<i>Figure 2 : synthèse du phloroglucinol à partir du TNT</i>	12
<i>Figure 3: la première zéolithe naturelle mise en évidence, la stilbite</i>	14
<i>Figure 4 : représentation de la liaison des unités primaires qui construisent une zéolithe</i>	16
<i>Figure 5 : structure cristalline (jaune) et canaux (bleu) de zéolithes a) MFI b) BEA c) FAU d) GIS e) LTA f) LTL</i>	23
<i>Figure 6 : répartition mondiale des principales utilisations de zéolithes synthétiques en 2013</i>	24
<i>Figure 7 : différents types de sélectivités propres aux zéolithes</i>	28
<i>Figure 8 : représentation des deux types d'acidités intrinsèques de la zéolithe</i>	29
<i>Figure 9 : applications biomédicales des zéolithes</i>	35
<i>Figure 10 : création d'EFAL au sein d'une zéolithe</i>	41
<i>Figure 11 : schéma d'action du TEOS pour passiver une surface</i>	42
<i>Figure 12 : principe de confinement (A) et d'anti-confinement (C)</i>	43
<i>Figure 13 : dépendance de l'énergie de physisorption W_r et de la force radiale F_r d'une molécule dans un environnement courbe</i>	45
<i>Figure 14 : réaction générale d'acylation de Friedel-Crafts</i>	48
<i>Figure 15 : acylation de Friedel-Crafts entre anisole et acide carboxylique</i>	49
<i>Figure 16 : réaction de Diels-Alder entre isoprène et acrylate de méthyle</i>	52
<i>Figure 17 : degré de cristallisation des zéolithes A et X en fonction du temps</i>	56
<i>Figure 18 : exemple de métastabilité des zéolithes FAU, GIS et LTA</i>	57
<i>Figure 19 : a) représentation de la croissance cristalline monocouche et ses étapes b) associées à l'énergie nécessaire</i>	58
<i>Figure 20 : cristallisation schématisée d'une zéolithe (inspirée de)</i>	59
<i>Figure 21 : formation des nanoblocs par agrégation de trimères</i>	60
<i>Figure 22 : facteurs influençant la cristallisation de la zéolithe ZSM-5</i>	65
<i>Figure 23 : la canne à sucre puis la bagasse de canne à sucre</i>	68
<i>Figure 24 : composition de la biomasse en général</i>	69
<i>Figure 25 : images MEB de la cristallisation de ZSM-5 sur Equisetum arvense</i>	70
<i>Figure 26 : image MEB des nano-cristaux de ZSM-5</i>	71
<i>Figure 27 : quelques structures siliciques de restes de diatomées</i>	72
<i>Figure 28 : les diatomées, une structure poreuse hiérarchisée</i>	73
<i>Figure 29 : acylation de Friedel-Crafts entre anisole et acide carboxylique</i>	85
<i>Figure 30 : réarrangement de l'acétal de la 2-bromopropiophénone dans des conditions acides</i>	87
<i>Figure 31 : préparation de l'acétal de départ 1</i>	87
<i>Figure 32 : étapes d'échange $^1\text{H} / ^2\text{D}$ entre H_2O et D_2O et les sites OH de la zéolithe</i>	92
<i>Figure 33: schéma général d'un système HPLC</i>	98

Table des Figures

Figure 34 : schéma simplifié de la composition de la biomasse	102
Figure 35 : courbes TC-DTG de la bagasse native	103
Figure 36 : rendements massiques des différents traitements	108
Figure 37 : spectres ESI(-) des hydrolysats a) traitements HCl à 0,1 M (gauche) et à 0,5 M	110
Figure 38: trois ligniols majoritaires de la lignine	110
Figure 39 : fragmentations ESI (-) de a) l'ion de m/z 163 b) l'ion de m/z 193	111
Figure 40 : quantification par LC-MS de 5 monosaccharides présents dans les hydrolysats acides (traitement pendant 60 min)	112
Figure 41 : images MEB de cristallisation de a) BEA_48 b) BEA_B300_48 c) BEA_XYL300_48 et d) BEA_LIG300_48	114
Figure 42 : DRX des zéolithes BEA synthétisées	116
Figure 43 : acylation de Friedel-Crafts entre anisole et acide propanoïque	118
Figure 44 : résultats catalytiques des zéolithes BEA de l'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque	119
Figure 45 : images de MEB des zéolithes a) LTA et b) Y, en absence (gauche) et en présence de bagasse (droite) pour les mêmes temps de synthèse	121
Figure 46 : DRX Y synthétisées dans différentes conditions	122
Figure 47 : DRX de zéolithes LTA synthétisées avec des masses différentes de bagasse (%massique basé sur la masse totale de la source d'aluminium) et avec une solution d'hydrolyse	123
Figure 48 : images MEB de zéolithes a) LTA-B-3%_3,5 b) LTA-B-15%_3,5 et c) LTA_SHB48_3,5	124
Figure 49 : images MEB zéolithes Y/GIS synthétisées avec bagasse pendant a) 12h b) 120h c) 168h	125
Figure 50 : images TEM de Y_B300_168	126
Figure 51 : images MEB de a) ZSM-5_B300_24 b) ZSM-5_B300_48 c) ZSM-5_B300_144 (gauche = référence et droite = en présence de bagasse)	128
Figure 52 : images MEB de ZSM-5 synthétisées 48h en présence d'une solution d'hydrolyse basique (temps d'hydrolyse) a) ZSM-5_SHB2_48 b) ZSM-5_SHB24_48 c) ZSM-5_SHB72_24 d) ZSM-5_SHB72_144	129
Figure 53 : images TEM à différents agrandissements de ZSM-5_SHB72_24	130
Figure 54 : DRX de a) ZSM-5_24 b) ZSM-5_SHB72_24 et c) ZSM-5_SHB72_144	132
Figure 55 : images MEB de a) ZSM-5_XYL300_48 b) ZSM-5_ARA300_48 c) ZSM-5_GLU300_48 d) ZSM-5_FRU300_48 e) ZSM-5_MAN300_48 f) ZSM-5_CELL300_48 et g) ZSM-5_LIG50_48	133
Figure 56 : images MEB a) ZSM-5_SHA72-0,1M_48 b) ZSM-5_SHA48-0,5M_48	134
Figure 57 : images TEM de ZSM-5_XYL300_48	135
Figure 58 : images MEB de a) ZSM-5F_144 b) ZSM-5F_B300av_144 c) ZSM-5F_B300ap_144 d) ZSM-5FnoHF_144 e) ZSM-5FnoHF_B300av_144	137
Figure 59 : réaction de transformation de la cellulose en acide lévulinique en présence de ZSM-5	139
Figure 60 : images MEB a) diatomées b) ZSM-5_DIA-TPABr_72 c) ZSM-5_DIA-TPAOH_48 d) ZSM-5_DIA-TPAOH_72 e) ZSM-5_DIA-TPAOH_192 et f) ZSM-5_DIA-TPAOH-5%CBV5524_72	143

Figure 61 : DRX a) diatomées nues b) ZSM-5_DIA-TPABr_72 c) ZSM-5_DIA-TPAOH_72 et d) ZSM-5_DIA-2_168	144
Figure 62 : images MEB a) ZSM-5_DIA-2_72 et b) ZSM-5_DIA-2_168	145
Figure 63 : DRX des zéolithes ZSM-5 _{NF} , native et passivées	154
Figure 64 : images MEB de ZSM-5 _{NF} a) parente b) après 3 étapes de passivation	155
Figure 65 : distribution de la taille des pores (gauche) et isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K (droite) de a) ZSM-5 _{NF} et b) ZSM-5 _{NF} _p3	156
Figure 66 : distribution de la taille des pores (gauche) et isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K (droite) de a) CBV5020 et b) CBV5020_p3	157
Figure 67 : conversions et sélectivités dans la réaction d'acylation entre anisole et acide carboxylique pour des catalyseurs commerciaux passivés (CBV5020 et H-BEA)	158
Figure 68 : introduction d'EFAl et retrait par EDTA sur les zéolithes H-BEA et CBV5020 et leur réactivité dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts	160
Figure 69 : spectres XPS Ni 2p _{3/2} des zéolithes a) ZSM-5_1%Ni et b) ZSM-5_4%Ni	165
Figure 70 : valeurs de TOF en fonction de la densité en sites acides de Brønsted pour les zéolithes BEA et ZSM-5	170
Figure 71 : réarrangement de l'acétal de la 2-bromopropiophénone dans des conditions acides	172
Figure 72 : images MEB de ZSM-5_CEL_48, en haut, et ZSM-5_XYL_48, en bas a) 100 mg b) 300 mg et c) 500 mg	179
Figure 73 : résultats catalytiques de zéolithes désilicées dans l'acylation de l'anisole par un acide carboxylique	182
Figure 74 : Eupomatenoid-6	187
Figure 75 : réaction d'acylation de l'anisole par un acide carboxylique	188
Figure 76 : conversion en acide et sélectivités en fonction de la température pour les zéolithes a) CBV5524 et b) H-BEA	192
Figure 77 : recyclage des zéolithes a) H-BEA et b) CBV5524 dans la réaction d'acylation de l'anisole par un acide carboxylique	194
Figure 78 : acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par un acide carboxylique et réactions consécutives	196
Figure 79 : schéma bilan de la réactivité des zéolithes ZSM-5 et BEA dopées par des métaux	198
Figure 80 : acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque	199
Figure 81 : réactivité des ZSM-5 préparées à partir de pentoses (rouge) et d'hexoses (vert) dans la réaction d'acylation de l'anisole par l'AP	200
Figure 82 : réaction entre anisole et acide lévulinique en présence de d'acide triflique	206
Figure 83 : réaction d'acylation entre anisole et acide lévulinique en présence de H-BEA	206
Figure 84 : deux types d'approches dans la réaction de Diels-Alder	211
Figure 85 : (a) limonène (b) menthadiène (c) ocimène (d) sylvestrène (e) camphène (f) diprène	212
Figure 86 : valorisation de la réaction de Diels-Alder dans une alternative aux produits issus de la pétrochimie	213

Table des Figures

Figure 87 : taux de conversion de l'acrylate de méthyle et sélectivité en 3 en fonction du temps pour deux zéolithes commerciales à iso-sites (H-USY et H-ZSM-5) [heptane et 348 K]	214
Figure 88 : conversion de l'acrylate et sélectivité en 3 en fonction de la température pour H-ZSM-5 [heptane et 24h]	215
Figure 89 : conversion de l'acrylate et sélectivité en 3 de la même zéolithe ZSM-5 calcinée entre chaque utilisation	218
Figure 90 : distribution en taille des pores des zéolithes considérées	220
Figure 91 : DRX des différents catalyseurs d'Iowa (b) zoom sur zone entre 22-25° de a))	221
Figure 92 : images MEB de a) CBV2314 (zéolithe commerciale parente), b) CBV2314_46%NaOH, c) CBV2314_58%NaOH (ZSM-5 la plus désilicatée)	222
Figure 93 : résultats catalytiques des zéolithes traitées à la soude	223
Figure 94 : conversion de l'acrylate et sélectivité en 3 pour différentes zéolithes (conditions isomasse)	225
Figure 95 : TOF en mmol (3+4)/mmol H ⁺ /h (cycloadduits)	226
Figure 96 : images MEB de a) N1, b) N2 et c) N3	226
Figure 97 : images MEB de a) G1 et b) G2	227
Figure 98 : dimensions moléculaires de l'isoprène, de l'acrylate de méthyle et du cycloadduit 3	228
Figure 99 : schéma récapitulant les propriétés optimales du catalyseur	232
Figure 100 : effet de la présence de bagasse de canne à sucre sur la synthèse de zéolithes	235
Figure 101 : réaction de Diels-Alder entre isoprène et acrylate de méthyle	237
Figure 102 : mise au point d'un catalyseur performant dans l'acylation de Friedel-Crafts	238
Figure 103 : réaction de Diels-Alder entre isoprène et acrylate de méthyle	244
Figure 104 : chromatogramme CPG du mélange réactionnel issu de la réaction à 348 K avec la zéolithe ZSM-5 commerciale – identification des produits principaux	245
Figure 105 : spectre de masse du cycloadduit 3	245
Figure 106 : spectre de masse du cycloadduit 4	246
Figure 107 : spectre ¹ H RMN du mélange des cycloadduits 3 et 4 (toluène)	246
Figure 108 : spectre de masse du diprène	247
Figure 109 : réaction générale d'acylation de l'anisole par un acide carboxylique	248
Figure 110 : mécanisme réactionnel d'acylation de l'anisole par un acide carboxylique	248
Figure 111 : réarrangement de Fries consécutif à l'acylation	248
Figure 112 : chromatogramme CPG du mélange réactionnel issu de la réaction à 423 K avec une zéolithe H-BEA et l'acide propanoïque	249
Figure 113 : spectre de masse des produits d'acylation 3	249
Figure 114 : spectre RMN 1H du produit d'acylation para 3	250
Figure 115 : spectre de masse de 4 ortho	251
Figure 116 : spectre de masse de l'ester 5	251
Figure 117 : spectre de masse de l'anisole	252
Figure 118 : spectre de masse du phénol	253

Figure 119 : chromatogramme CPG du mélange réactionnel issu de la réaction à 423 K avec une zéolithe H-BEA et l'acide heptanoïque	253
Figure 120 : spectre de masse des produits d'acylation 3	254
Figure 121 : spectres RMN ^1H et ^{13}C du produit d'acylation 3 para	255
Figure 122 : spectre de masse de 4 ortho	255
Figure 123 : spectre de masse de l'ester 5	256
Figure 124 : spectres RMN ^1H identification des signaux	257
Figure 125 : ^1H RMN d'un brut réactionnel	259
Figure 126 : réarrangement d'un acétal	261
Figure 127 : réactivité d'un acide de Brønsted sur l'acétal 1	261
Figure 128 : réactivité d'un acide de Lewis faible sur l'acétal 1	262
Figure 129 : réactivité d'un acide de Lewis fort sur l'acétal 1	262
Figure 130 : chromatogramme CPG du mélange réactionnel issu de la réaction à 448 K avec la zéolithe Ag-ZSM-5	263
Figure 131 : spectre RMN ^1H de 1	264
Figure 132 : spectre de masse de 1	264
Figure 133 : spectre RMN ^1H de 2	265
Figure 134 : spectre de masse de 2	265
Figure 135 : spectre de masse de 3	266
Figure 136 : spectre de masse de 4	266
Figure 137 : analyse LC-MS d'un échantillon de référence a) détection par LC puis b) spectre de fragmentation ESI(-)	273
Figure 138 : images MEB et spectres DRX de a) BEA_MC b) BEA_NC et c) BEA_NE	275
Figure 139 : spectre ESI(-) de l'hydrolysat issu du traitement de 300mg de bagasse alcalin à 0,1M	276
Figure 140 : fragmentations MS de a) l'ion de m/z 193 (acide coniférylique) b) de l'ion m/z 179 (alcool coniférylique) c) de l'ion m/z = 214 (fragmentation similaire à l'ion m/z = 179) d) de l'ion m/z = 277 (dimère alcool coniférylique) et e) m/z = 294 (dimère de l'alcool coniférylique + m/z = 214, composé de la même famille)	277
Figure 141 : chromatogrammes HPLC des hydrolysats de bagasse A) 0,1 M NaOH B) 1 M NaOH (traitements pendant 60 min) et C) 0,5 M HCl	277
Figure 142 : études BET et BJH de a) ZSM-5_24 b) ZSM-5_SHB72_24 c) ZSM-5_B300_48 et d) ZSM-5_B300_144	279
Figure 143 : étude BET et BJH de a) ZSM-5_CELL300_48 b) ZSM-5_XYL300_48	280

Table des Tableaux

<i>Tableau 1: les principes de la chimie verte en pratique</i> -----	9
<i>Tableau 2: facteur E pour différents domaines de l'industrie chimique</i> -----	11
<i>Tableau 3: tendances générales des grandes réactions chimiques</i> -----	13
<i>Tableau 4 : évolution des matériaux adsorbants ou tamis moléculaires</i> -----	18
<i>Tableau 5 : propriétés générales des zéolithes en fonction de leur teneur en silicium</i> -----	20
<i>Tableau 6 : caractéristiques des zéolithes étudiées</i> -----	21
<i>Tableau 7 : utilisations des zéolithes comme adsorbants</i> -----	26
<i>Tableau 8 : différentes applications catalytiques des zéolithes (gris : inorganiques, blanc : organiques)</i> -----	30
<i>Tableau 9 : applications d'échanges d'ions des zéolithes</i> -----	33
<i>Tableau 10 : analyse bromatologique de la bagasse native</i> -----	104
<i>Tableau 11 : résultats TG-DTG comparant bagasse native et bagasses dont les matières extractibles sont retirées</i> -----	105
<i>Tableau 12 : analyses TG-DTG sur les fibres traitées à l'HCl et au NaOH</i> -----	106
<i>Tableau 13 : acidité de Brønsted nos catalyseurs BEA_x_48 déterminée par échange $^1\text{H}/^2\text{D}$ et par calculs</i> ----	117
<i>Tableau 14 : caractéristiques des zéolithes BEA de Mulhouse</i> -----	118
<i>Tableau 15 : caractérisations de zéolithes ZSM-5 synthétisées en présence de bagasse de canne à sucre</i> -----	131
<i>Tableau 16 : caractérisations de zéolithes ZSM-5 synthétisées en présence de sucres</i> -----	135
<i>Tableau 17 : caractérisations de zéolithes ZSM-5 synthétisées en voie fluorée avec de la bagasse</i> -----	138
<i>Tableau 18 : résultats catalytiques et caractérisation de ZSM-5 synthétisées en présence de biomasse dans une réaction de valorisation de la cellulose</i> -----	139
<i>Tableau 19 : caractérisations des zéolithes ZSM-5 passivées et parentes</i> -----	153
<i>Tableau 20 : caractérisation des zéolithes dopées avec des métaux (SAR, S_{BET}, nombre de sites acides de Brønsted et quantité de métal réelle)</i> -----	163
<i>Tableau 21 : résultats des zéolithes ZSM-5 dopées à l'Ag et au Ni dans l'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque</i> -----	167
<i>Tableau 22 : résultats des zéolithes BEA dopées au Fe et au Ni dans l'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque</i> -----	168
<i>Tableau 23 : résultats catalytiques de zéolithes préparées dans le réarrangement de l'acétal</i> -----	174
<i>Tableau 24 : résultats catalytiques de zéolithes préparées dans le réarrangement de l'acétal</i> -----	175
<i>Tableau 25 : résultats catalytiques de ZSM-5 dans le craquage du n-hexane</i> -----	177
<i>Tableau 26 : caractérisation du SAR des zéolithes ZSM-5 préparées</i> -----	178
<i>Tableau 27 : acylation de l'anisole (10mmol) par un acide carboxylique (2,5mmol, en bleu AP et en orange AH) en présence d'un acide solide (250mg) à 423K pendant 24h</i> -----	189
<i>Tableau 28 : résultats catalytiques de zéolithes ZSM-5 préparées en présence de composés de saccharides et assimilés dans la réaction d'acylation de l'anisole par l'AP</i> -----	201

Table des Tableaux

<i>Tableau 29 : résultats catalytiques de zéolithes ZSM-5 préparées en présence de bagasse de canne à sucre dans la réaction d'acylation de l'anisole par l'AP</i> -----	203
<i>Tableau 30 : test de recyclage sans calcination de nos catalyseurs ZSM-5 dans la réaction d'acylation de l'anisole par l'AP</i> -----	204
<i>Tableau 31 : résultats préliminaires de différents acides solides (iso-sites) dans la réaction entre acrylate de méthyle et isoprène à 348 K pendant 24h</i> -----	216
<i>Tableau 32 : caractérisation des catalyseurs préparés en Iowa (acidité, surface, SAR)</i> -----	219
<i>Tableau 33 : taille de cristal, composition élémentaire et acidité de Brønsted des zéolithes préparées</i> -----	224
<i>Tableau 34 : résultats catalytiques de ZSM-5 géantes de volumes cristallins différents</i> -----	229
<i>Tableau 35 : conversion de l'acrylate et sélectivité en cycloadduit para pour des substrats différents</i> -----	230
<i>Tableau 36 : identification des signaux RMN ¹H</i> -----	258
<i>Tableau 37 : identification des signaux RMN ¹H</i> -----	260

Introduction générale

Les zéolithes sont des matériaux qui se démocratisent un peu plus chaque jour. En effet, nous les retrouvons dans de nombreuses utilisations quotidiennes, comme dans les lessives ou même dans les litières pour animaux, mais également lorsqu'il s'agit de décontaminer des effluents pollués par la radioactivité, via leur propriété intrinsèque d'échange d'ions. C'est sans parler de « l'explosion » des découvertes de nouvelles structures par la **commission Internationale IZA** ces dernières années, structures très utiles pour catalyser certaines transformations chimiques. A ce jour, c'est plus de 220 structures qui ont été décrites mais ce sont bien des centaines de milliers de possibilités d'assemblages architecturaux que nous offrent les zéolithes. Bien que les lessives et la pétrochimie consomment le plus de zéolithes en termes de tonnage, c'est la chimie fine qui offre la plus large gamme de possibilités d'utilisations, en tant que filtres, réservoirs et surtout catalyseurs. Les zéolithes permettent des avancées scientifiques considérables dans le respect des contraintes environnementales, primordiales à notre époque.

Ce travail de Thèse comprend six chapitres distincts, articulés autour d'un objectif identique, celui de l'utilisation des zéolithes dans des réactions de chimie organique dans le respect de la chimie verte. En détail, les objectifs de cette Thèse sont de plusieurs natures :

- synthèse et caractérisation de zéolithes à porosité hiérarchisée à partir de bagasse de canne à sucre ;
- étude de leur potentiel et de leur réactivité en vue d'une future valorisation en catalyse acide ;
- évaluation de leurs performances dans des réactions modèles afin d'établir des liens entre structure et activité catalytique dans le but de permettre la conception sur mesure d'une zéolithe « optimale ».

La première partie consiste en une introduction générale qui place ce travail dans sa dynamique de défis actuels. En effet, cette Thèse vise à développer et à améliorer les propriétés catalytiques de catalyseurs, ce qui va de pair avec la chimie verte et ses préceptes. Ces catalyseurs, les zéolithes, matériaux uniques par leurs propriétés et leurs synthèses, offrent une vaste palette de réactivité en catalyse acide.

C'est pour cela que la seconde partie traite des différentes procédures de synthèse mises en œuvre, et les techniques de caractérisation associées qui permettent une identification la plus précise possible de nos zéolithes et de leurs propriétés intrinsèques associées.

La troisième partie est axée sur la préparation de catalyseurs, l'étude de leur mode de cristallisation ainsi que sur leurs résultats préliminaires dans des réactions modèles choisies au laboratoire. Nous avons en effet cherché à valoriser un déchet issu de l'industrie sucrière, la bagasse de canne à sucre, par son utilisation dans la synthèse de zéolithes de type LTA, ZSM-5, Y, et BEA. La première est relativement facile à obtenir et la plus utilisée en termes de tonnages industriels (lessives) ; les trois autres sont les plus utilisées dans des réactions de catalyse acide. L'étude s'est d'ailleurs principalement focalisée sur une réaction de type Diels-Alder ainsi que des réactions d'acylation de Friedel-Crafts, développées plus largement dans les deux derniers chapitres.

La quatrième partie permet de faire le point sur la conception sur mesure des zéolithes et plus précisément vis-à-vis de leur acidité, paramètre clé de leur réactivité.

Finalement, les deux dernières parties détaillent les résultats catalytiques obtenus pour la réaction de Diels-Alder ou l'acylation de Friedel-Crafts. Elles mettent en évidence les caractéristiques essentielles qu'une zéolithe acide doit posséder pour aboutir à de bons résultats catalytiques. Ainsi, un catalyseur le plus 'idéal' possible regroupant toutes les propriétés requises pourra alors être conçu sur mesure.

Chapitre I

Introduction

Résumé : Ce chapitre introductif de ma Thèse et également bibliographique retranscrit, dans un premier temps, les différents principes de la Chimie Verte et ses principales applications industrielles. Dans un second temps, les zéolithes, matériaux acides solides, sont décrites et leurs propriétés détaillées. La troisième partie s'articule autour de leur utilisation particulière en catalyse hétérogène, suivant un des préceptes majeurs de cette chimie. Finalement, une dernière partie dresse l'état de l'art des connaissances de la cristallisation des zéolithes, complexe et non totalement élucidée.

1- 1- La chimie verte, un enjeu environnemental

Quand on sait que les êtres humains ont une empreinte écologique qui dépasse de plus en plus tôt l'équivalent de ce que la planète Terre peut fournir chaque année, le 13 août en 2015 contre le 3 septembre il y a 10 ans (Figure 1) - en d'autres termes que nous consommons plus que ce que la planète n'est capable de nous fournir en une année -, c'est dire l'importance cruciale que représentent les considérations environnementales que les responsables politiques des pays les plus pollueurs tardent à prendre en compte, même si la dernière COP21, à Paris en novembre 2015, initie une prise de conscience mondiale.

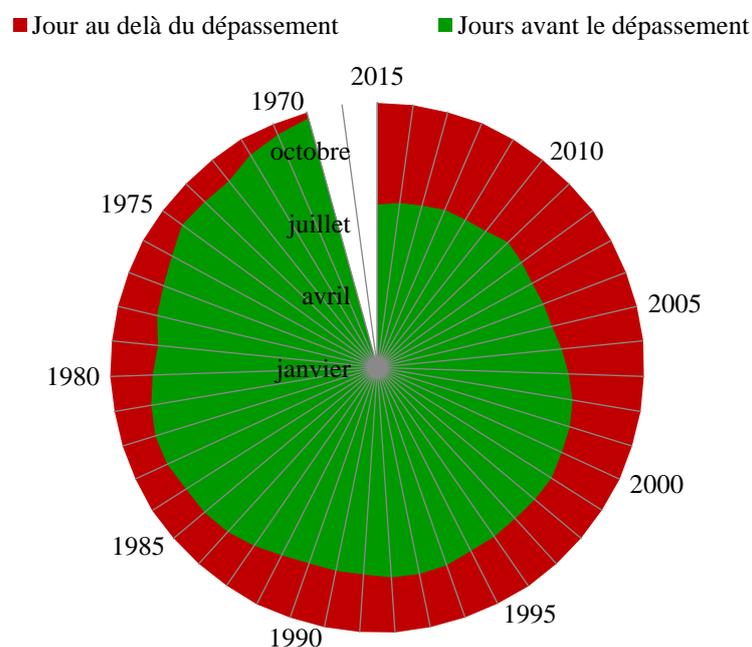


Figure 1: jour de dépassement de régénération annuelle de la planète depuis 45 ans (source AFP)¹

¹ http://www.footprintnetwork.org/fr/index.php/GFN/page/at_a_glance/

1- 1- 1- Qu'est-ce que la chimie verte ?

« Man and Nature », de George P. Marsh en 1864, est l'un des premiers livres qui documente les effets de l'action humaine sur l'environnement.² Au travers de ses récits d'aviateur, et notamment « Terre des Hommes » en 1939, Antoine de Saint-Exupéry relate aussi la fragilité de notre planète. « [...] les palmeraies interdites, ou la poudre vierge des coquillages, nous ont livré leur part la plus précieuse : elles n'offraient qu'une heure de ferveur, et c'est nous qui l'avons vécue ».

Les considérations environnementales, et gouvernementales, émergent réellement dans les années 1960-70 :

- par la publication de Rachel Carson, « Silent Spring » en 1962,³ qui révèle au grand jour le caractère rémanent du DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), utilisé en tant que pesticide, ainsi que celle de Barry Commoner, « The Closing Circle » en 1971, qui s'insurge du modèle économique américain, qui devrait, selon lui, se conformer aux lois inflexibles de l'écologie ;
- par des prises de positions du gouvernement américain en faveur de l'environnement (Kennedy, Johnson, Nixon) ;
- par une augmentation en flèche du nombre d'adhérents dans les organisations écologistes de l'époque (la Wilderness Society et le Sierra Club).

C'est la publication d'une loi sur la préservation de l'environnement en 1990 aux Etats-Unis, prévoyant d'enrayer le problème à la source,⁴ qui marque la prise de conscience de l'impact négatif de l'humain sur son environnement. Tous s'accordent à dire qu'il faut réduire les consommations en amont et, si possible, se focaliser sur la prévention. C'est ainsi qu'en 1991, l'Office de Prévention des Pollutions et des Toxiques de l'Agence Américaine de Protection Environnementale initie ses premières recherches du programme Chimie Verte : « the Alternative Synthetic Pathways research solicitation ».⁵ Il sera d'ailleurs à l'initiative de nombreux autres programmes de recherches aux USA.⁶ En parallèle, l'Europe n'est pas en reste, les britanniques et les italiens se sont également intéressés au développement de programmes

² [http://memory.loc.gov/cgi-bin/query/r?ammem/consrvbib:@FIELD\(NUMBER\(vg07\)\)](http://memory.loc.gov/cgi-bin/query/r?ammem/consrvbib:@FIELD(NUMBER(vg07)))

³ R. Carson, « Silent Spring », édition Houghton Mifflin, Boston (1962)

⁴ Pollution Prevention Act of 1990. 42 U.S.C., Sections 13101-13109 (1990)

⁵ L. Ember, *Chem. Eng. News* (1991) 7-16

⁶ P. T. Anastas, M.M. Kirchoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686-694

majeurs de recherches sur la Chimie Verte dans le milieu des années 1990. Les premières communications autour de cette thématique sont pleinement relayées par la création d'un nouveau journal, Green Chemistry, plébiscité et financé par la « Royal Society of Chemistry » en 1999.⁷ Pour servir de ligne conductrice aux recherches souhaitant intégrer ces nouveaux principes, Anastas et Warner établirent les 12 principes fondamentaux de la chimie verte en 1998 :^{8,9,10,11,12}

1. Prevent Waste : *prévention de la pollution à la source en évitant la production de déchets.*

2. Atom Economy : *incorporation d'un maximum de fonctionnalités et d'atomes des réactifs de départ dans les produits finaux, tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.*

3. Less Hazardous Synthesis : *conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces, et préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'environnement et pour la santé.*

4. Design Benign Chemicals : *mise au point de molécules fonctionnelles avec réduction de la toxicité.*

5. Benign Solvents and Auxiliaries : *alternatives aux solvants et aux agents de séparation, polluants.*

6. Design for Energy Efficiency : *limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie, et recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.*

⁷ <http://www.rsc.org/is/journals/current/green/greenpub.htm>

⁸ <http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/chimieverte.pdf>

⁹ P. T. Anastas, I. P. Horvath, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2169-2173

¹⁰ R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* (2008) 3352-3365

¹¹ <http://www.acs.org/content/dam/acsorg/greenchemistry/resources/the-12-principles-of-green-chemistry-pocket-guide.pdf>

¹² P. T. Anastas, J. C. Warner, « Green Chemistry: Theory and Practice », Oxford University Press, New York, (1998) 30

7. Use of Renewable Feedstocks : *utilisation de ressources renouvelables au lieu de ressources fossiles.*

8. Reduce Derivatives : *réduction du nombre d'étapes et d'intermédiaires de synthèse en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.*

9. Catalysis (versus Stoichiometric) : *utilisation de procédés catalytiques les plus sélectifs possibles, préférés aux procédés stœchiométriques.*

10. Design for Degradation : *conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées, de manière à minimiser leur incidence sur l'environnement.*

11. Real-Time Analysis for Pollution Prevention : *mise au point de méthodes d'analyses de réactions, en temps réel, pour prévenir la pollution.*

12. Inherently Benign Chemistry for Accident Prevention : *développement d'une chimie plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.*

Remarque, la numérotation de cette liste ne hiérarchise pas les principes entre eux.

La chimie verte se développe grâce à ces recommandations qui peuvent être utilisées dans différents domaines qui vont de la conception à la production, en passant par le développement de produits chimiques ou, plus largement, de procédés industriels. Pour cela, le scientifique est amené à utiliser un maximum de ressources renouvelables et / ou biodégradables ayant un impact sur l'environnement le plus faible possible. Il peut également faire appel à la catalyse et même à la biocatalyse – les enzymes, biocatalyseurs par essence, rendent possibles des réactions complexes dans des conditions douces de pression et de température - il lui suffit alors de reproduire des mécanismes que la nature utilise depuis plusieurs millénaires.¹³ Toutes ces techniques permettent de réduire l'utilisation et la production de substances dangereuses, et de concevoir des procédés qui offrent des alternatives pour un futur plus respectueux de l'environnement. Différents exemples illustrent d'ailleurs la mise en pratique de chaque principe (Tableau 1).

¹³ a) H. Zhao, *ACS Catalysis* 1 (2011) 1119-1120 ; b) M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 12480-12496

Tableau 1: les principes de la chimie verte en pratique¹⁴

N°	Exemple
1	Utilisation de techniques de préparation d'échantillons sans solvant ¹⁵
2	Hydrogénation d'acides carboxyliques en aldéhydes par catalyse solide ¹²
3	Synthèse de l'acide adipique par oxydation du cyclohexène avec du peroxyde d'hydrogène ¹⁶
4	Développement de pesticides moins dangereux ¹⁷
5	Extraction en fluide supercritique, synthèse dans les liquides ioniques ¹⁸
6	Alternative au PVC : les polyoléfines polymériques ¹⁹
7	Synthèse de surfactants ²⁰
8	Préparation d'échantillons en solution qui réduit les étapes, par réaction sur fibre ²¹
9	Catalyse à l'or(III) de β -énaminones à partir de composés 1,3-dicarbonylés et d'amines ²²
10	Synthèses de polymères biodégradables ²³
11	Contrôle de la pollution de l'eau par analyses en ligne ²³
12	Utilisation de diméthylcarbonate à la place de diméthylsulfate et méthylhalogénures dans des réactions de méthylation ²⁴

Cette manière de travailler contribue à fournir une réponse favorable aux questions mondiales sur le réchauffement climatique, les productions énergétiques, la disponibilité et l'approvisionnement en eau potable et en nourriture. L'avantage de la chimie verte, c'est qu'elle peut intervenir à n'importe quelle étape du cycle de vie d'un composé, que ce soit au moment

¹⁴ R. Sanghi, V. Singh « Green Chemistry for Environmental Remediation », Wiley (2012)

¹⁵ J. Namiesnik, W. Wardencki, *High Resol. Chromatogr.* 23 (2000) 297-303

¹⁶ K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science* 281 (1998) 1646-1647

¹⁷ <http://www.epa.gov/greenchemistry>

¹⁸ a) H. Jiang, *Curr. Org. Chem.* 9 (2005) 289-297 ; b) F. van Rantwijk, R. Sheldon, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2757-2785

¹⁹ U. Romano, F. Garbassi, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1383-1388

²⁰ N. Nicolas, T. Benvegna, D. Plusquellec, *Actualité Chimique* 70 (2002) 11-12

²¹ E. E. Stashenko, A. M. Puertas, W. Salgar, W. Delgado, J. R. Martinez, *Chromatogr. A.* 886 (2000) 175-182

²² A. Acardi, G. Bianchi, S. G. Di, F. Marinelli, *Green Chemistry* 5 (2003) 64-67

²³ G. Scott, *Polym. Degrad. Stab.* 68 (2000) 1-7

²⁴ P. Tundo, M. Selva, S. Memoli, *ACS Symp. Ser. (Green Chemical Syntheses and Processes)* 8 (2000) 87-99

de sa synthèse, par l'utilisation de matières renouvelables, ou à celui de sa destruction, par la facile dégradation de certains de ses composants, rendue possible par l'utilisation de catalyseurs.

La catalyse hétérogène, et notamment l'utilisation de zéolithes, répond en plusieurs points à ces différents principes. En effet, les catalyseurs permettent de réduire les consommations énergétiques et d'augmenter la vitesse de réaction, tout en offrant le bénéfice d'être récupérables en fin de réaction sans générer de déchets supplémentaires, autres que les sous-produits de réaction. Les zéolithes peuvent, bien entendu, être utilisées dans des conditions douces de pression et de température, et sont totalement compatibles avec des solvants verts, tels que l'eau pour les moins hydrophobes. Elles rendent également possibles des réactions de chimie organique, difficilement réalisables en conditions classiques. En définitive, l'utilisation de zéolithes en catalyse acide fait partie intégrante d'une chimie plus raisonnée et respectueuse de l'environnement. Il est d'ailleurs devenu très clair que la catalyse est l'un des outils centraux pour « l'écologisation » de la chimie, via, notamment, l'abaissement des dépenses énergétiques des réactions.

1- 1- 2- Les indicateurs clefs de la chimie verte

Même si la synthèse idéale regroupait différents paramètres - bonne économie d'atomes - simple - 100% rendement - produits de départ facilement accessibles - pas d'impact environnemental - pas de déchets - une seule étape – sûre -, les réactions chimiques présentent encore des contraintes que la chimie verte s'efforce de gommer. Et c'est dans ce contexte de préservation et de durabilité que deux indicateurs simples de l'impact environnemental des procédés chimiques ont été établis :²⁵

- Le **facteur environnemental (E)** (ou économie de matière), proposé par R. Sheldon,^{26,27} traduit le rapport massique entre déchets (sous-produits de réaction, auxiliaires de synthèse, produits de traitements post-réactionnels, solvants) et produits de réaction (Équation 1).

²⁵ I. Arends, R. Sheldon, U. Hanefeld, « Green Chemistry and Catalysis » Wiley (2007)

²⁶ R. A. Sheldon, « Organic synthesis; past, present and future », Chem. Ind. (London) (1992) 903-906

²⁷ R.A. Sheldon, « Catalysis and pollution prevention », Chem. Ind. (London) (1997) 12-15

$$E_m = \frac{\sum_i (m_{\text{déchets}})_i}{m_{\text{produit}}}$$

Équation 1

- **L'économie d'atomes**, inventée par Trost,^{28,29} représente le rapport molaire du produit obtenu sur la somme des rapports molaires des réactifs engagés (Équation 2).

$$E_A = \frac{\nu_{\text{produit}} \cdot M_{\text{produit}}}{\sum_i \nu_i \cdot (M_{\text{réactifs}})_i}$$

Équation 2

La grande variation de l'impact des déchets dans différents secteurs de l'industrie chimique est visible grâce au facteur E (Tableau 2). On remarque alors que dès que l'industrie se spécialise, la quantité de déchets augmente significativement, tout comme le facteur E, bien que le tonnage de production diminue. Ceci s'explique parfaitement par la haute valeur ajoutée des produits obtenus, comme par exemple en chimie finie ou dans l'industrie pharmaceutique, ce qui peut leur permettre de produire malgré d'importants facteurs E, et donc, de polluer plus.

Tableau 2: facteur E pour différents domaines de l'industrie chimique²⁵

Secteur industriel	Tonnage annuel (pour un site-mondial)	Facteur E (kg déchets/kg produits)
Raffinage pétrolier	10 ⁶ -10 ⁸	< 0,1
Chimie lourde	10 ⁴ -10 ⁶	< 1-5
Chimie fine	10 ² -10 ⁴	5 → 50
Produits pharmaceutiques	10-10 ³	25 → 100

²⁸ B. M. Trost, *Science* 254 (1991) 1471-1477

²⁹ B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 259-281

Ce facteur E prend en compte le rendement et même la dépense énergétique, quand cela est possible. La seule exception est l'eau qui est généralement exclue du facteur E. Par exemple, quand on considère le traitement d'effluents, seuls les sels inorganiques et les composés organiques contenus dans l'eau sont comptabilisés, l'eau en étant exclue. Sinon, les facteurs E seraient tellement élevés qu'ils ne seraient plus utiles pour comparer des procédés entre eux.³⁰

L'économie d'atomes, quant à elle, est un outil qui permet de mettre en évidence très simplement les quantités de déchets générés par des procédés chimiques. A l'inverse du facteur E, c'est un nombre théorique. En effet, il part du principe que le rendement est de 100% dans des conditions stœchiométriques, sans tenir compte des auxiliaires de réaction qui n'entrent pas en jeu dans l'équation de la réaction. Une valeur d' E_A proche de 1 met en évidence le peu de perte d'atomes en sous-produits, lors de la réaction.

Un exemple intéressant qui illustre bien ces deux concepts est la synthèse du phloroglucinol à partir du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) (Figure 2).³¹ L'économie d'atomes de ce procédé est inférieur à 5% et son facteur E est de 40, c'est-à-dire qu'il génère 40 kg de déchets ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl , FeCl_2 et KHSO_4) par kilogramme de phloroglucinol synthétisé, signes de l'archaïsme de certaines méthodes de synthèses.

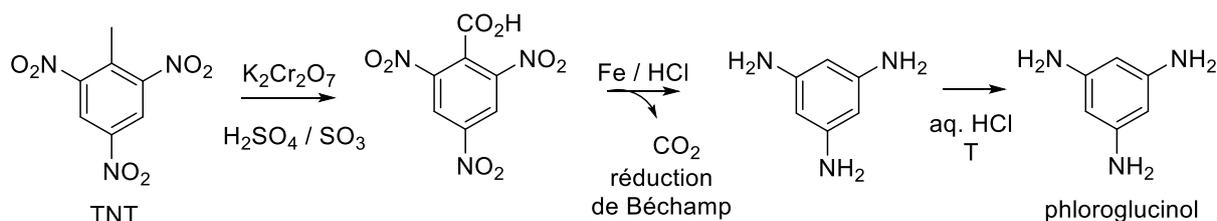


Figure 2 : synthèse du phloroglucinol à partir du TNT

De manière générale, ces deux indicateurs mettent en évidence des tendances pour des réactions chimiques courantes qui peuvent être regroupées et classées ainsi (Tableau 3).

³⁰ M. Lancaster, « Green Chemistry: An Introductory Text », Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2002)

³¹ T. Iwata, H. Miki, Y. Fujita, « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry », VCH, Weinheim, A19 (1991)

Tableau 3: tendances générales des grandes réactions chimiques

Type de réaction	Tendances générales
Réactions multi-composés	Principalement des réactions d'économie d'atomes
Oxydations ou réductions	<ul style="list-style-type: none"> - Mauvaises performances d'E_A (à l'exception de l'hydrogénation catalytique et de l'oxydation par oxygène ou peroxyde d'hydrogène) - Caractérisées par la production de sous-produits, déchets significatifs qui sont les produits de l'oxydation ou de la réduction, respectivement les agents réduits ou oxydés - Recyclage nécessaire des sous-produits pour retrouver les réactifs de départ à moins d'utiliser d'autres couples d'oxydation-réduction
Réarrangements	<ul style="list-style-type: none"> - Economie d'atomes toujours de 100% - Certains réarrangements entraînent le réarrangement des intermédiaires et diminuent en conséquence l'E_A
Substitutions	<ul style="list-style-type: none"> - E_A augmente si le groupe substitué est plus lourd que le groupe partant, sinon il diminue - Le bémol est que les groupes partants ont tendance à être volumineux
Fragmentations / éliminations	<ul style="list-style-type: none"> - La proportion de réactions à haute E_A est faible car ces réactions diminuent la composition de la molécule - L'E_A diminue proportionnellement avec le poids du groupement partant

Il existe également toute une série d'indicateurs qui complètent, et proviennent de ces deux indicateurs clefs. Il s'agit, par exemples, du facteur environnemental molaire (E_M), du rendement massique efficace (EMY),³² et aussi de l'économie de carbone (E_C). Néanmoins, ils sont tous loin de donner une meilleure représentation du gaspillage que les deux indicateurs principaux renseignent déjà.

³² T. Hudlicky, D.A. Frey, L. Koroniak, C.D. Claeboe, L. E. Brammer, *Green Chem.* 1 (1999) 57-59

1- 2- Les zéolites : 229 structures découvertes à ce jour et une infinité de possibilités

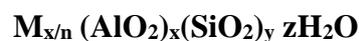
1- 2- 1- Qu'est-ce qu'une zéolithe ? Histoire et structure

Décrite pour la première fois en 1756 par le suédois A. F. Crønsted,³³ la stilbite (Figure 3), issue du basalte, est la première structure zéolithique identifiée. La zéolithe, du grec « zein » : bouillir et « lithos » : pierre, littéralement la pierre qui bout, tire son nom d'une simple observation. En effet, sous l'effet de la chaleur, cette roche dégage de l'eau. Une zéolithe est constituée d'une charpente alumino-silicique qui se forme naturellement dans l'écorce terrestre dans des conditions géologiques et hydrothermales particulières. Généralement, la zéolithe brute, dite sédimentaire à tort car microcristalline, est une altération du verre volcanique.



Figure 3: la première zéolithe naturelle mise en évidence, la stilbite³⁴

La formule empirique suivante représente la composition chimique élémentaire des zéolites :



³³ a) A. F. Cronstedt, *Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm*. 17 (1756) 120-3 ; b) <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Stellerite/stellerite.htm>

³⁴ <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Stilbite/stilbite.htm>

où **M** représente le cation échangeable extra-réseau (soit un métal alcalin ou alcalino-terreux, Na^+ , Ca^{2+} ou un métal de transition, Ag^+ , Cu^{n+} , Ni^{2+} ; soit un ammonium ; soit un proton) qui compense la charge négative associée aux espèces d'aluminium présentes dans la charpente cristalline. Chaque maille élémentaire du réseau cristallin comprend quant à elle : **n** charge cationique, **x** aluminium et **y** silicium. Par ailleurs, dans l'espace créé par cette architecture poreuse, on retrouve des éléments adsorbés, et notamment **z** molécules d'eau. L'eau et les cations extra-réseau sont retenus dans la structure par des interactions faibles (liaisons ioniques ou hydrogènes). Le ratio **y/x** représente le ratio Si/Al (**SAR**) et varie de cette manière : $1 \leq \text{Si/Al} < \infty$, tout en respectant la loi de Loewenstein qui stipule que deux aluminates ne peuvent être adjacents à cause de la répulsion électrostatique naturelle entre leurs électrons.³⁵ Lorsque le SAR se rapproche de sa limite supérieure, un matériau parfaitement silicique est obtenu (ex : la silicalite de structure MFI). Même s'il est possible de modifier après synthèse (post-synthèse) la teneur en silicium et / ou en aluminium, comme par la méthode de déalumination (Chapitre 4), le SAR est principalement déterminé par les conditions de synthèse initialement définies. Il est important de souligner que plus ce ratio augmente, plus la zéolithe est stable en conditions hydrothermales mais également plus hydrophobe.³⁶

Structuralement, une zéolithe est un enchaînement de tétraèdres TO_4 , généralement SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-} , connectés par leurs oxygènes et qui s'arrangent entre eux pour former une structure microcristalline très poreuse dans une à trois dimensions. En effet, ces tétraèdres ou unités primaires (**BBU** = basic building unit) s'auto-assemblent en unités secondaires (**SBU**s = secondary building units) pour former des polyèdres (**CBUs** = composite building units), tels que des cubes ou des prismes hexagonaux (Figure 4) qui, une fois assemblés, constituent la charpente cristalline de la zéolithe. Cependant, tous les assemblages géométriques de tétraèdres n'engendrent pas une structure zéolithique. Il faut pour cela qu'ils intègrent des pores dont l'embouchure n-chaînon, où n représente le nombre de TO_4 , doit posséder plus de 6 tétraèdres. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) inclut d'ailleurs les zéolithes dans un sous-ensemble de matériaux microporeux ($\emptyset < 2 \text{ nm}$) ou mésoporeux ($2 < \emptyset < 50 \text{ nm}$)

³⁵ W. Loewenstein, *Am. Miner.* 39 (1954) 92-96

³⁶ S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, « Handbook of Zeolite Science and Technology », Ed M. Dekker, New York / Basel (2003)

possédant des espaces vides équitablement répartis dans la structure et de diamètre sphérique de plus de 0,25 nm chacun, et ce, jusqu'à 0,8 nm.³⁷

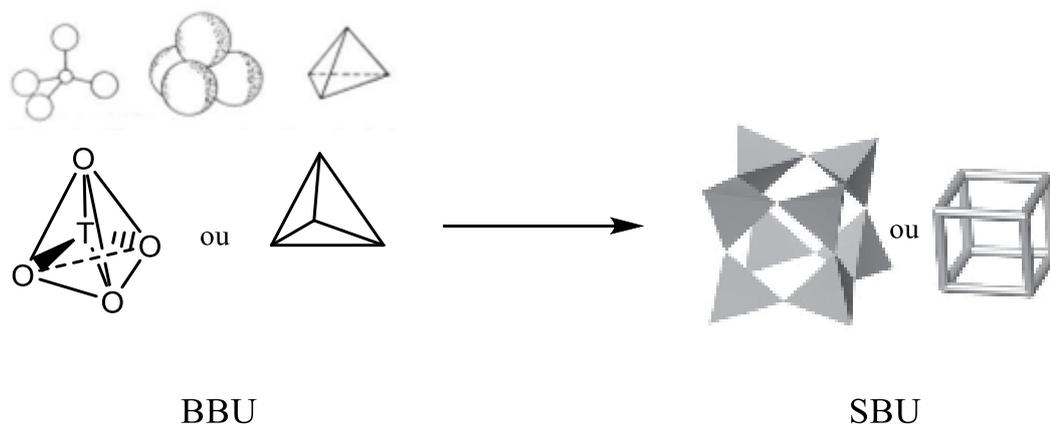


Figure 4 : représentation de la liaison des unités primaires qui construisent une zéolithe^{38,39}

D'un point de vue organisationnel, les zéolithes contiennent des pores qui sont de trois types :

- les **cages**, polyèdres de la structure dont les faces sont ≤ 6 -chaînes, et donc trop étroites pour laisser passer des molécules plus grandes que les molécules d'eau ;
- les **cavités**, polyèdres dont au moins une face est > 6 -chaînes ;
- les **canaux**, pores étendus à l'infini suivant un axe et suffisamment larges (> 6 -chaînes) pour permettre la diffusion de molécules autres que l'eau.

Cette structure particulière génère une importante surface de contact interne, généralement comprise entre 300 et 700 m²/g, ce qui représente plus de 98% de la surface totale, et engendre un volume poreux de 0,1 à 0,35 cm³/g. La charpente de la zéolithe ainsi constituée permet la cohabitation entre silanols et aluminiums lui conférant, respectivement, une acidité de Brønsted et une acidité de Lewis. Cette promiscuité attribue à ce matériau des propriétés acides extrêmement intéressantes. En effet, les zéolithes ont montré des résultats catalytiques à

³⁷ L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Micropor. Mesopor. Mat.* 58 (2003) 3-13

³⁸ K. Margeta, N. Zabukovec Logar, M. Šiljeg, A. Farkaš, « Natural Zeolites in Water Treatment - How Effective is Their Use », Eds W. Elshorbagy, R. K. Chowdhury, Chap 5 (2013)

³⁹ D. W. Breck, *J. Chem. Ed.* 41 (1964) 678-689

la hauteur des superacides utilisés en phase liquide et peuvent alors être considérés comme tels, même si une analogie directe entre zéolithes et superacides n'est pas concevable.⁴⁰

La zéolithe naturelle est rarement pure et sa structure cristalline peut contenir d'autres minéraux métalliques ou même du quartz. Les cristaux obtenus ne sont donc pas totalement homogènes, à l'inverse d'une synthèse en laboratoire qui permet au chimiste de façonner son matériau. En 1992, 40 zéolithes naturelles possédant des SAR plus faibles que les zéolithes synthétiques ont été mises à jour ;⁴¹ ces zéolithes contiennent, en comparaison, beaucoup d'aluminium, car leur processus de croissance cristalline n'intègre pas un « agent organique guidant la synthèse » (organic structure-directing agent ou OSDA). Généralement, les zéolithes naturelles sont peu utilisées en catalyse du fait des impuretés qu'elles intègrent dans leur structure, notamment un mélange de diverses phases métastables.

A ce jour (fin 2015), la « commission structure » de l'IZA (International Zeolite Association) a répertorié et approuvé 229 structures de zéolithes synthétiques,⁴² classées par géométries cristallines, indépendamment de leur composition chimique, et désignées par trois lettres capitales. Certaines d'entre-elles sont aussi retrouvées à l'état naturel. Pour distinguer les zéolithes, et tectosilicates poreux, d'autres matériaux poreux similaires ou tectosilicates denses, cette commission impose que les zéolithes répondent à un critère spécifique : leur densité de réseau ne doit pas excéder 21 atomes tétra-coordinés (T) par nm³.⁴³ Ces familles se différencient, alors, par la largeur effective de leurs canaux qui détermine l'accessibilité des molécules hôtes, mais aussi, par leur arrangement tridimensionnel (1 à 3D) et par leur morphologie cristalline. Différents matériaux peuvent appartenir à la même famille cristalline mais posséder des propriétés physico-chimiques qui leur sont propres. Par exemple, sous la structure FAU ou faujasite, on retrouve les zéolithes X et Y qui sont principalement différenciées par leur SAR, compris entre 2 et 3 pour X et 3,5 et 5,5 pour Y.⁴⁴ Par ailleurs, en catalyse, les structures possédant des canaux bi- et tri-dimensionnels sont les plus utilisées car

⁴⁰ A. Corma, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559-614

⁴¹ R. W. Tschernich, « Zeolites of the World », Phoenix : Geoscience Press (1992)

⁴² <http://www.iza-structure.org/>

⁴³ « Zeolites in Industrial Separation and Catalysis », Ed S. Kulprathipanja, Wiley, Weinheim (2010)

⁴⁴ « Zeolite Chemistry and Catalysis », Eds A. W. Chester, E. G. Derouane, Springer, Netherlands Dordrecht (2009)

elles facilitent la diffusion intra-cristalline, permettant une meilleure adsorption des molécules.⁴³

1- 2- 2- Une grande diversité de structures

Même si les zéolithes naturelles sont connues depuis près de deux siècles, le groupe Union Carbide (ou Linde Laboratories) fut le premier à développer la synthèse de zéolithes à grande échelle dans les années 1950, et ceci sous l'impulsion des recherches pionnières de Milton et Barrer,⁴⁵ dans les années 40, portant sur l'adsorption et les premières synthèses de zéolithes (X, Y et A).³⁶ Il faut voir toute une évolution dans cette course à la synthèse de zéolithe, notamment menée par Union Carbide et Mobil après les années 50. Flanigen, une des équipes pionnières dans l'étude de cette histoire naissante, a notamment publié et résumé cette évolution (Tableau 4).⁴⁶ Il est intéressant de remarquer que les découvertes se sont orientées vers des matériaux de plus en plus riches en silicium au fil des années, ceci s'expliquant par leur importante stabilité (Tableau 5).

Tableau 4 : évolution des matériaux adsorbants ou tamis moléculaires

Composition	Matériaux	Auteur et année
Zéolithes à « faible » Si/Al (1 à 1,5)	A, X	Milton et Breck, 1959
Zéolithes à Si/Al « intermédiaire » (~2 à 5)	- Zéolithes naturelles : érionite, chabazite, clinoptilolite, mordenite - Zéolithes synthétiques : Y, L, mordenite à large pores, oméga	Breck, 1964 Sand, 1971
Zéolithes à « haut » Si/Al (~10 à 100)	- Par modifications thermochimiques de la charpente : variantes hautement siliciques de Y, mordenite, érionite - Par synthèse directe : ZSM-5	Mobil, 1972
Tamis moléculaire silicique	Silicalite	

⁴⁵ <http://www.iza-online.org/RMBarrer.htm>

⁴⁶ E. M. Flanigen, *Pure and Applied Chemistry* 52 (1980) 2191-2211

Bien que l'IZA recense à ce jour plus de 200 structures de zéolithes au sein de sa base de données, le monde industriel ne se préoccupe, en réalité, que d'une poignée d'entre elles. En effet, pour ne citer qu'elles, les zéolithes MFI, FAU, LTA, BEA et MOR (Tableau 6) sont les plus largement employées en termes de tonnage industriel. On retrouve d'ailleurs les zéolithes ZSM-5 et Y dans de nombreuses réactions pétrochimiques.⁴⁷

Les zéolithes Y et USY sont les deux catalyseurs solides les plus employés au monde.³⁶ Elles composent d'ailleurs la majeure partie des catalyseurs utilisés pour le craquage du pétrole par FCC (Fluid Catalytic Cracking), avec un volume d'utilisation avoisinant les 100 000 tonnes/an.⁴⁸ La zéolithe ZSM-5 est également utilisée comme additif dans le procédé FCC et permet d'obtenir des fractions de carburants à indice d'octane plus élevé qu'avec la zéolithe Y. Quant à la zéolithe LTA, elle reste à ce jour la plus produite pour servir d'adoucisseur d'eau dans les détergents. Globalement, la zéolithe ZSM-5 est de loin la plus polyvalente, car on la retrouve dans plus de 50 procédés catalytiques⁴⁹ et elle est, derrière la zéolithe Y, la plus employée en catalyse. Cette particularité est notamment due à l'importante gamme de compositions possibles pour cette zéolithe.

⁴⁷ a) J. Ding, M. Wang, L. Peng, N. Xue, Y. Wang, M.-Y. He, *Applied Catalysis A Gen.* 503 (2015)147-155 ; b) O. D. Mante, F. A. Agblevor, S. T. Oyama, R. McClung, *Fuel* 117 (2014) 649-659 ; c) Y. Nakasaka, T. Okamura, H. Konno, T. Tago, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.* 182 (2013) 244-249 ; d) F. Chang, Y. Wei, X. Liu, Y. Qi, D. Zhang, Y. He, Z. Liu, *Catal. Lett.* 106 (2006) 171-176 ; e) J. Luo, B. V. Bhaskar, Y.-H. Yeh, R. J. Gorte, *Applied Catalysis A Gen.* 478 (2014) 228-233 ; f) J. Zhao, G. Wang, L. Qin, H. Li, Y. Chen, B. Liu, *Catal. Commun.* 73 (2016) 98-102 ; g) O. Awayssa, N. Al-Yassir, A. Aitani, S. Al-Khattaf, *Applied Catalysis A Gen.* 477 (2014) 172-183 ; h) A. L. Janda, A. T. Bell, A. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 19193-19207 ; i) L. Zhang, S. Qu, L. Wang, X. Zhang, G. Liu, *Catal. Today* 216 (2013) 64-70 ; j) C. Sprung, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 3667-3677

⁴⁸ T. L. M. Maesen, B. Marcus, « Introduction to Zeolite Science and Practice », 2^{ème} édition, Eds H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, Amsterdam: Elsevier, (2001)

⁴⁹ K. Tanabe, W. F. Holderich, *Applied Catalysis A Gen.* 181 (1999) 399-434

Tableau 5 : propriétés générales des zéolithes en fonction de leur teneur en silicium

Propriété	Zéolithes à faible teneur en Si	Zéolithes riches en Si
Stabilité thermique	~700°C	> 1300°C
Milieu acide	Instable	Stable, même à chaud
Affinité	Hydrophiles	Hydrophobes pour SAR>10
Embouchure des pores	4, 6 et 8-chaînon	5-chaînon

La zéolithe ZSM-5, de structure cristalline MFI, découverte dans les années 1960-1970 par Mobil Research,⁵⁰ possède une structure poreuse à 10-chaînon tridimensionnelle, c'est-à-dire que 10 tétraèdres composent l'architecture de ses pores. Sa structure n'est rien d'autre que le résultat d'un arrangement de pores 5-chaînon avec des cavités interconnectées par des canaux 10-chaînon droits et en zigzags. Elle est relativement souple, et sa symétrie cristalline dépend de la composition chimique, de la température et des molécules adsorbées.⁵¹ La Figure 5a représente les canaux, le système poreux et le volume disponible de cette structure cristalline qui intègre 3 sites cationiques dans lesquels se logent les cations qui compensent la charge de la charpente.⁴³ Le SAR de cette structure est compris entre : $10 < \text{Si/Al} < \infty$, ce qui la rend hydrophobe et organophile, donc stable en présence d'eau, car elle sera peu affectée par des interactions aqueuses. Bien que la teneur en aluminium de la structure puisse être très faible, cette zéolithe est adéquate pour catalyser des réactions de craquage d'hydrocarbures. L'homologue minéral naturel de cette zéolithe est la mutinaïte, découverte en Antarctique par Galli *et al.*, qui la nommèrent et la décrivent.⁵² Cette forme cristalline naturelle possède un SAR de 7,6, ce qui correspond à 8 atomes d'aluminium par maille élémentaire.⁵³ A contrario, la forme totalement silicique de la ZSM-5, la silicalite, est totalement hydrophobe, ce qui lui permet d'extraire des molécules organiques de différents effluents.

⁵⁰ R. J. Argauer, G. R. Landolt, US Patent 3702886 (1972)

⁵¹ a) E. L. Wu, S. L. Lawton, D. H. Olson, A. C. Rohrman, G. T. Kokotailo, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2777-2781 ;
b) H. van Koningsveld, *J. Mol. Catal. A Chem.* 134 (1998) 89-95

⁵² a) E. Galli, G. Vezzalini, S. Quartieri, A. Alberti, M. Franzini, *Zeolites* 19 (1997) 318-322 ; b) G. Vezzalini, S. Quartieri, E. Galli, A. Alberti, G. Cruciani, A. Kvik, *Zeolites* 19 (1997) 323-325

⁵³ B. Burger, K. H. Santo, M. Hunger, J. Weitkamp, *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 322-324

Tableau 6 : caractéristiques des zéolithes étudiées

Nomenclature IZA	Nombre de tétraèdres formant les pores (n)	Taille des pores (Å)	Dimensionnalité du réseau des canaux
MFI	10	5,1 x 5,5 5,3 x 5,6	3
BEA	12	5,7 x 7,7	3
FAU	12	7,4 x 7,4	3
GIS	8	4,5 x 3,1 4,8 x 3,8	3
LTA	8	4,1 x 4,1	3
LTL	12	7,1 x 7,1	1

La zéolithe BEA, de structure cristalline BEA (Figure 5b), dont la première synthèse a été rapportée en 1967,⁵⁴ possède une structure poreuse 12-chaînon tridimensionnelle. Cette charpente offre de nombreuses inter-croissances, à l'origine de plusieurs défauts cristallins, et qui lui confèrent des propriétés acides uniques. Du fait de cette structure unique, la localisation précise des cations en son sein est impossible. Son SAR est habituellement situé entre : $5 < \text{Si/Al} < \infty$, les BEA étant très dures à obtenir en milieu aluminique.⁵⁵

La zéolithe Linde Y (appelée Y par simplicité), dont la synthèse a été reportée par Breck en 1964, et de structure cristalline FAU (Figure 5c), possède quant à elle une charpente poreuse 12-chaînon tridimensionnelle. Il s'agit en fait d'un assemblage de cages sodalites (ou octaèdres tronqués) liées par des doubles 6-chaînon. De cette architecture particulière naissent les supercages (ou cavités à 12-chaînon). C'est d'ailleurs pour cela qu'il s'agit d'une zéolithe à « larges pores ». Au sein des canaux ainsi formés, 5 sites cationiques distincts ont été identifiés et compensent la charge de la charpente dont le SAR, pour la zéolithe Y, est généralement compris entre : $1,5 < \text{Si/Al} < 3,8$. Cette zéolithe, du fait de sa teneur en silicium intermédiaire, est plus stable thermiquement et en milieu acide que la zéolithe X, dont elle est la parente. Elle est aussi très utilisée dans les procédés de transformation des hydrocarbures.

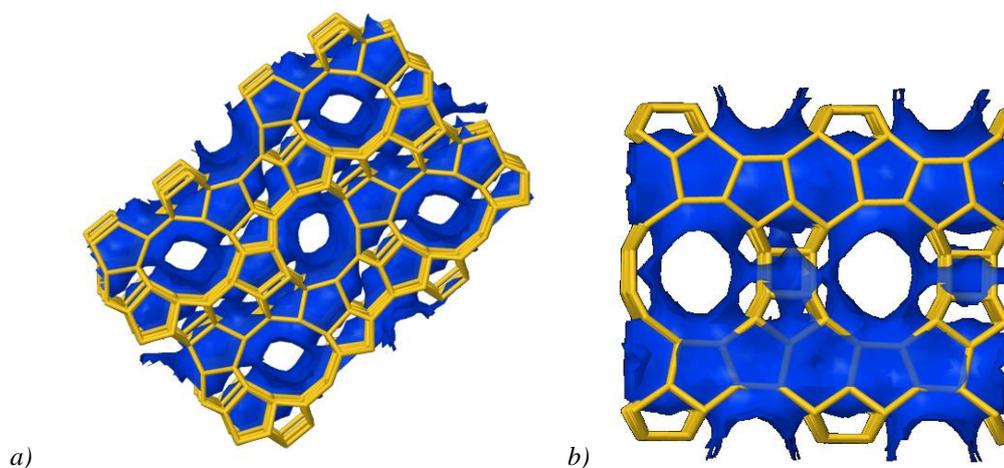
⁵⁴ R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, US Patent N°3308069 (1967)

⁵⁵ Thèse « Cristallisation de la zéolithe BETA : caractérisations des précurseurs : considérations cinétiques » par Quintin-Nicolle Marie Agnès, Montpellier (1991)

La zéolithe de morphologie GIS possède une structure 8-chaînon tridimensionnelle (Figure 5d) qui est un arrangement de prismes octaédriques liés entre eux par des structures à 4-chaînon.

La zéolithe Linde A, découverte en 1959 avec la zéolithe X par Milton et Breck, travaillant pour Union Carbide, pourvue d'une structure cristalline LTA (Figure 5e), possède, elle, une structure poreuse 8-chaînon tridimensionnelle et contient 8 larges cages par unité cellulaire. Cette structure est la conséquence de l'arrangement de cages sodalites entre elles. Trois sites cationiques ont été identifiés au sein de cet octaèdre tronqué, et le SAR de la charpente est généralement compris entre $1 < \text{Si}/\text{Al} < 6$. Cette zéolithe riche en aluminium est incontournable, tant commercialement qu'académiquement, car elle est, avec la zéolithe X, celle qui peut contenir le plus de cations, ce qui fait d'elle une excellente échangeuse d'ions. Des millions de tonnes de cette zéolithe sont produites chaque année pour diverses applications,⁵⁶ et notamment pour servir d'additif dans les plastiques PVC,⁵⁷ mais aussi pour être utilisée comme asséchant de gaz ou même comme séparateur d'hydrocarbures branchés et linéaires.

La zéolithe Linde L, de structure cristalline LTL (Figure 5f), possède, elle, une structure poreuse 12-chaînon à une dimension, qui est l'arrangement de cages cancrinites liées par des 6-chaînon suivant l'axe c. Tout comme la structure LTA, son SAR varie de 1 à 6, et trois sites cationiques ont été identifiés.



⁵⁶ X. Wenyang, L. Jianquan, L. Wenyuan, Z. Huiming, L. Bingchang, *Zeolites* 9 (1989) 468-473

⁵⁷ M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Veyama, *Micropor. Mater.* 1 (1993) 219-222

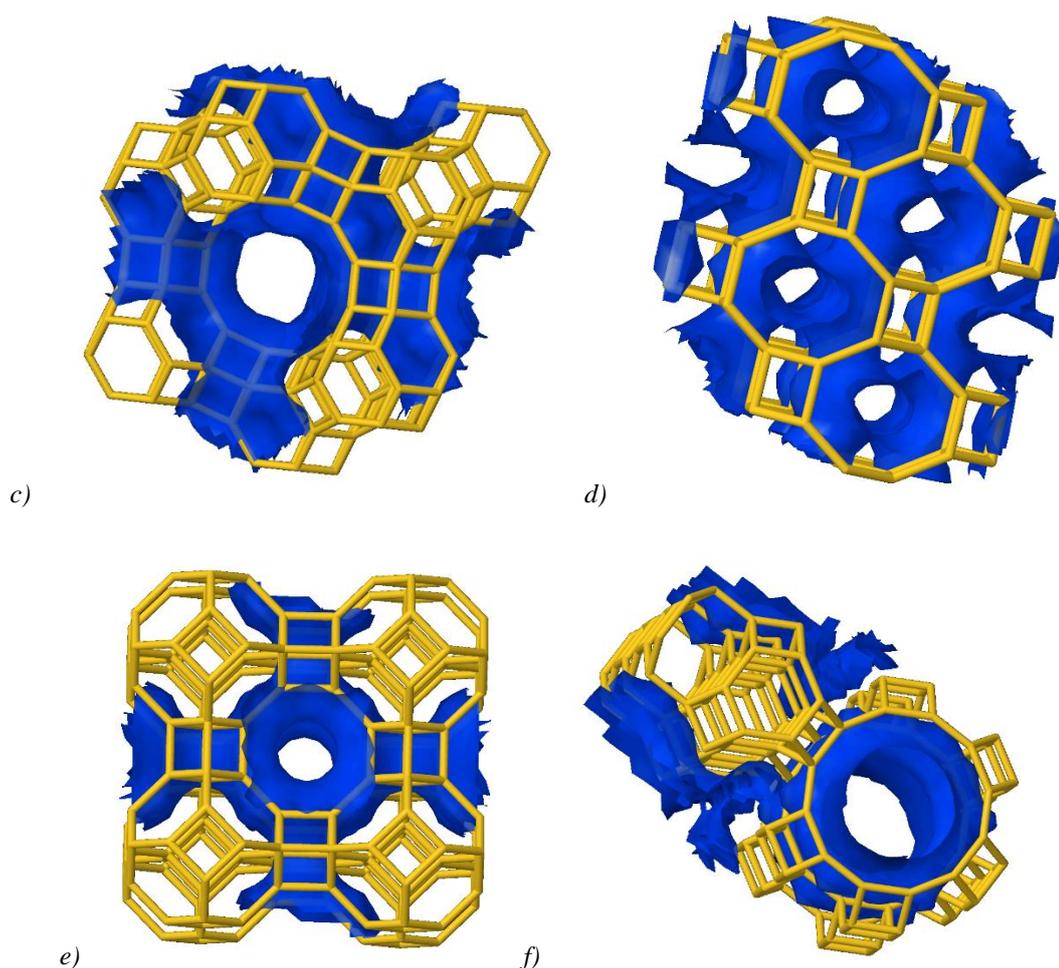


Figure 5 : structure cristalline (jaune) et canaux (bleu) de zéolithes a) MFI b) BEA c) FAU d) GIS e) LTA f) LTL⁴²

La charpente cristalline de chaque zéolithe n'est pas figée. Elle est, de ce fait, rendue plus ou moins flexible par la température environnante et le type d'interaction entre molécule adsorbée et site d'adsorption. Ceci explique, notamment, la large gamme d'utilisations des zéolithes en lien avec leur réactivité complexe.

Outre ces aspects structuraux, les cations présents au sein des zéolithes jouent aussi un rôle important dans cette réactivité et dans leurs applications. Leur concentration, leur emplacement, et par conséquent leur sélectivité d'échange, varient significativement avec le SAR. En effet, si le SAR augmente, la concentration en sites acides diminue mais la force acide des protons augmente. Le Tableau 5 offre d'ailleurs une perspective assez parlante de l'influence du SAR sur les propriétés intrinsèques des zéolithes.

1- 2- 3- De nombreuses propriétés et utilisations

Les zéolithes sont des matériaux aux propriétés de résistance thermique et mécanique intéressantes pour des applications industrielles. Par ailleurs, les zéolithes ont l'avantage d'être peu coûteuses à produire et surtout sans risque « toxique » d'utilisation, si ce n'est leur volatilité lorsqu'elles sont obtenues sous forme de poudre après synthèse. Elles sont ainsi utilisées dans de nombreuses applications et sur ces bases, les zéolithes synthétiques peuvent être réparties en trois groupes distincts (Figure 6).⁴⁸

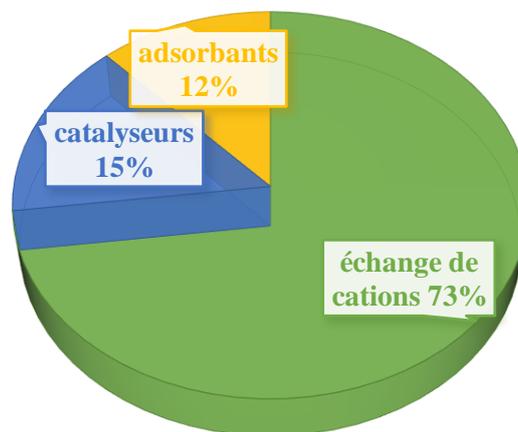


Figure 6 : répartition mondiale des principales utilisations de zéolithes synthétiques en 2013⁵⁸

Par ailleurs, les zéolithes naturelles représentent 11% du total des zéolithes utilisées mondialement dans divers secteurs industriels. Parmi ces secteurs, on retrouve notamment : l'aquaculture, l'agriculture, l'horticulture, celui des produits ménagers, les matériaux de construction, la gestion des déchets radioactifs, ainsi que le traitement des eaux (usées ou non).³⁸ En général, les zéolithes possèdent trois principales applications, pour lesquelles leurs synthèses sont largement employées et développées. Les zéolithes agissent alors en tant que :

- **adsorbants,**
- **catalyseurs,**
- **échangeuses d'ions.**

⁵⁸ « Chemical Economics Handbook » (2013)

1- 2- 3- 1- Les adsorbants

Si l'**adsorption sélective de molécules** ou sélectivité chimique de forme et / ou de taille (Tableau 7) est rendue possible grâce au rôle de « tamis moléculaire » que jouent les pores de la zéolithe avec des molécules, sa mise en œuvre n'est pas forcément identique en fonction de la situation. Les interactions au sein de la zéolithe, entre la charpente et la molécule adsorbée, sont en effet de deux natures :

- Intervient tout d'abord la notion d'encombrement stérique, la taille de la molécule doit être adéquate afin de pénétrer et d'être absorbée dans la zéolithe ; on l'appelle tout simplement la séparation en masse. La taille de pores est alors un élément déterminant. Par exemple, l'utilisation d'un tamis moléculaire 3Å permet de sécher les gaz ou d'éviter la co-adsorption de l'éthylène et d'hydrocarbures insaturés plus lourds.

- Ensuite, la molécule interagit chimiquement avec le matériau et cela grâce aux propriétés polaires de la charpente zéolithique qui est plus ou moins hydrophile en fonction de son SAR. Plus ce SAR est élevé, plus la zéolithe est hydrophobe et donc à même d'adsorber des molécules organiques apolaires. La purification de petites molécules polaires ou polarisables (H₂O, CO₂ ou composés soufrés) a lieu, quant à elle, sur des surfaces sélectives de zéolithes riches en aluminium. Pour résumer, l'hydrophilie d'une zéolithe est fonction de sa polarité, donc, plus elle va posséder d'aluminium dans sa charpente, plus le moment dipolaire augmente localement, et plus elle sera à même de piéger des molécules polaires.

Tableau 7 : utilisations des zéolithes comme adsorbants⁴⁶

Purification	Séparation en masse
Asséchant	Séparation des hydrocarbures
Gaz naturel	Paraffines
Gaz issu du craquage (éthylène)	Xylènes
Isolation	Oléfines
Réfrigérant	
Extracteur de CO ₂	Séparation de l'oxygène de l'air
Gaz naturel	Séparation du CO ₂ , SO ₂ et NH ₃
Usine de séparation d'oxygène	
Extracteur de composés soufrés	Séparation des sucres
Cohabitation entre gaz	Composés azotés
Diminution de la pollution	Séparation des solvants organiques
Retrait de mercure, des NOx et SOx	

Les premières utilisations des zéolithes en tant qu'adsorbants pour sécher et purifier des gaz (réfrigérants et naturels) datent de 1955.⁵⁹ Et classiquement, nous les retrouvons dans les procédés de séparation de gaz, comme par exemple celle de l'azote et de l'oxygène de l'air.⁶⁰

⁵⁹ J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, « Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials », Eds Z. Konza, V. Tubac, DecaGen Ltd, Zseged (1998)

⁶⁰ O. Talu, J. Li, R. Kumar, P. M. Mathias, J. D. Moyer Jr., J. M. Schork, *Gas Separation and Purification* 10 (1996) 149-159

1- 2- 3- 2- Les catalyseurs

Les zéolithes sont très utiles en **catalyse hétérogène** - détaillée en troisième partie de cette introduction – et notamment dans des réactions de chimie organique, pour lesquelles elles ont connu leur essor au début des années 1960.⁶¹ Les découvertes fondamentales pour l'utilisation de zéolithes en **catalyse acide** pour la transformation des hydrocarbures, dans les années 1950, par les laboratoires d'Union Carbide, de Mobil Oil Corporations et d'Esso Research and Engineering Company, sont liées aux mises en évidence des propriétés acides remarquables des zéolithes sous forme protonée, mais également à leurs propriétés de sélectivité de forme (Figure 7), ainsi que leur possibilité d'intégrer des cations métalliques multivalents. D'ailleurs, les propriétés de sélectivité moléculaire d'une zéolithe sont essentiellement dues à la taille, la forme et la tortuosité de ses cavités ou pores.⁶² De plus, l'architecture particulière des canaux et cavités interconnectés est à l'origine d'une grande surface spécifique ou surface de contact. La taille des pores et la rigidité / flexibilité de la structure sont exploitées de telle façon à générer différentes sélectivités de formes : sur le réactif, sur l'état de transition ou sur le produit.

⁶¹ M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 173-182

⁶² S. M. Csicsery, « Zeolite Chemistry and Catalysis », ACS Monograph n° 171, Ed J. A. Rabo, Washington (1976)
680

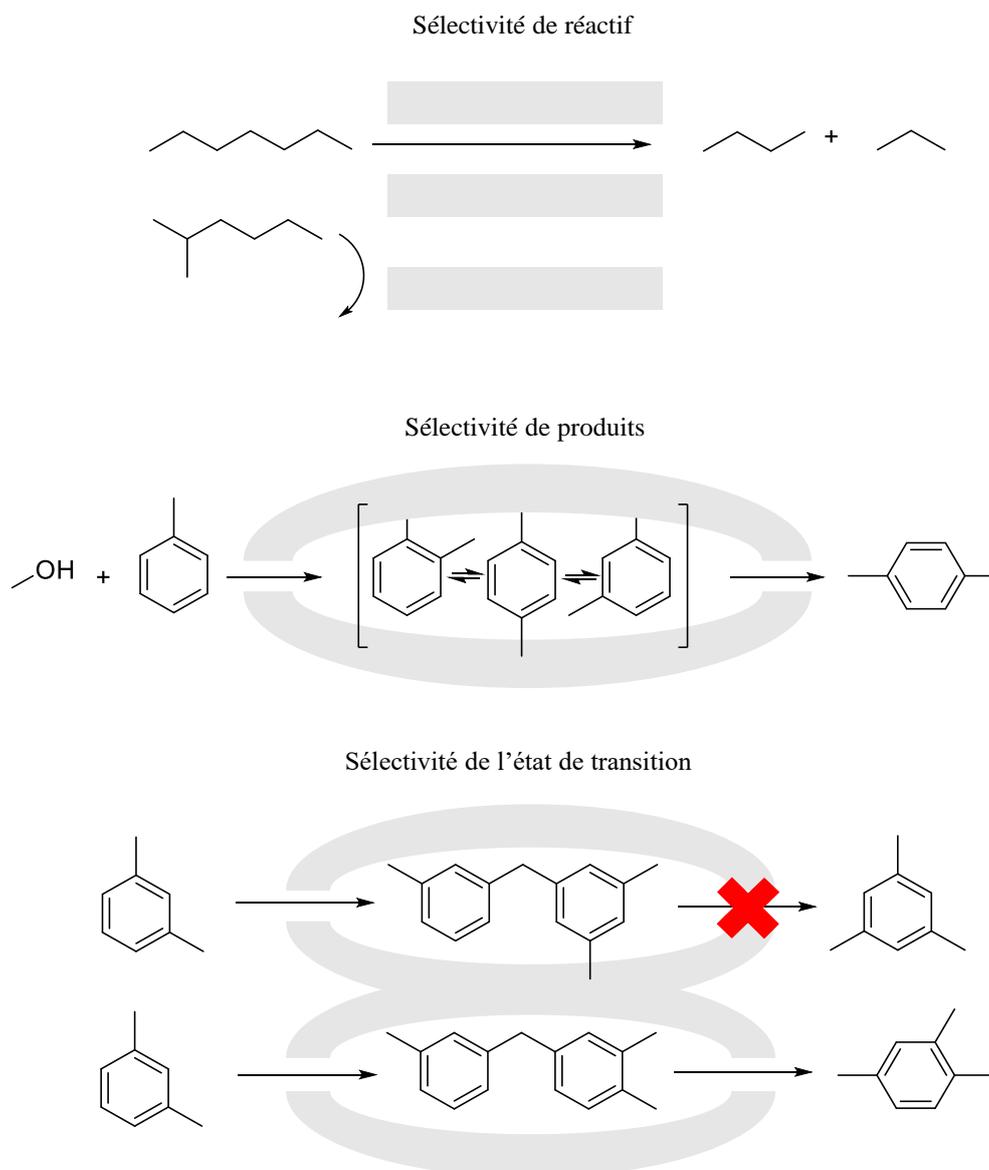


Figure 7 : différents types de sélectivités propres aux zéolithes⁶³

Plusieurs types de modifications peuvent être apportées à la zéolithe afin d'optimiser ses performances catalytiques :

- en substituant une partie des atomes de silicium de la charpente par d'autres éléments (exemples du bore, du titane ou du vanadium) pour lui conférer des propriétés d'oxydo-réduction particulières, très utiles en chimie fine, mais également pour que l'acidité soit différente de celle de l'aluminosilicate parent.

⁶³ a) S. M. Csicsery, *Zeolites* 4 (1984) 202-213 ; b) E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 8226-8239

- les atomes d'aluminium de la charpente peuvent également être modifiés, il est en effet possible de les extraire du réseau pour les rendre plus disponibles dans les canaux de la zéolithe, l'acidité résultante sera alors exacerbée (explicité en partie 3).

Par ailleurs, le chimiste pourra utiliser à sa guise les propriétés acides intrinsèques de la zéolithe (Figure 8) qui sont de différents types : une acidité de Brønsted apportée par la présence d'un proton, et une acidité de Lewis qui est naturellement présente, via les aluminiums de la charpente mais qui peut également être apportée par un cation métallique, comme par exemple l'ion argent⁶⁴ ou l'ion scandium.⁶⁵

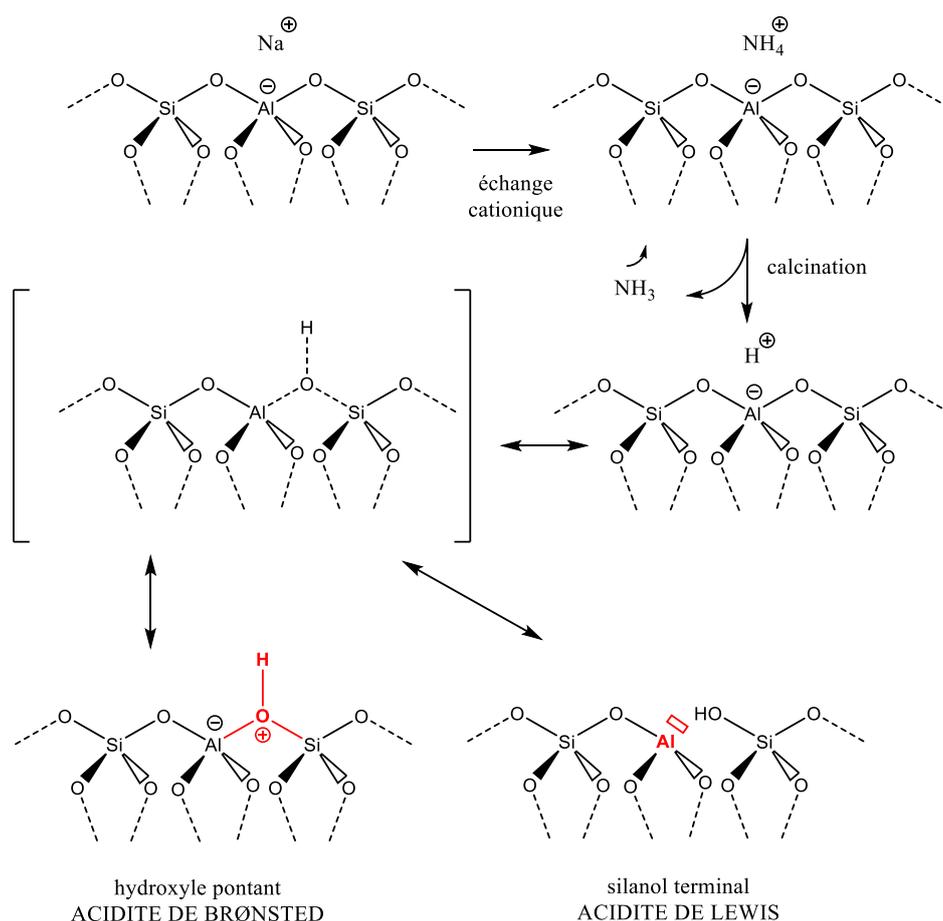


Figure 8 : représentation des deux types d'acidités intrinsèques de la zéolithe⁶⁶

⁶⁴ S. Borghèse, P. Drouhin, V. Bénéteau, B. Louis, P. Pale, *Green Chem.* 15 (2013) 1496-1500

⁶⁵ a) A. Olmos, A. Alix, J. Sommer, P. Pale, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 11229-11234 ; b) A. Olmos, J. Sommer, P. Pale, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 1907-1914 ; c) A. Olmos, S. Rigolet, B. Louis, P. Pale, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13661-13670

⁶⁶ J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175-188

L'utilisation de zéolithes pour le craquage du pétrole est révolutionnaire, car l'activité catalytique est exacerbée et le rendement en essence amélioré par rapport aux silices-alumines amorphes utilisées avant 1950,⁶⁷ et ceci, sans contrainte financière supplémentaire. Mécanistiquement, la redistribution des protons entre les molécules hydrocarbonées est rendue possible par l'importante capacité des zéolithes à craquer ces molécules. Les zéolithes possèdent une capacité d'adsorption pour les hydrocarbures bien plus importante que d'autres catalyseurs, favorisant les réactions bimoléculaires telles que le transfert d'hydrure. Historiquement, c'est la zéolithe Y qui, en 1959, fut la première d'une série de tamis moléculaires introduite sur le marché industriel pétrolier des catalyseurs pour son utilisation pour l'isomérisation.⁶⁸ La zéolithe X, quant à elle, a été une des premières utilisées commercialement pour le craquage catalytique de bruts pétroliers pour produire des carburants liquides en 1962, et ceci grâce aux travaux de Plank et Rosinski.⁶⁹ Le Tableau 8 dresse d'ailleurs une liste non exhaustive des différentes applications catalytiques dans lesquelles on retrouve les zéolithes.

Tableau 8 : différentes applications catalytiques des zéolithes (gris : inorganiques, blanc : organiques)³⁶

Réactions	Exemples
- Oxydation H ₂ S	
- Réduction NO en NH ₃	
- Oxydation et réduction CO	
- Hydrogénation CO ₂	
- Dissociation de l'eau en O ₂ et H ₂	
- Aromatisation	Hydrocarbures C ₄
- Sur les aromatiques	Hydroalkylation, hydrogénation, hydroxylation, nitration, oxydation...
- Condensation d'aldol	
- Alkylation	Aniline, benzène, biphényle, ethylbenzène, naphatalène, polyaromatiques...

⁶⁷ P. B. Venuto, E. T. Habib, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 18 (1978) 1-150

⁶⁸ R. M. Milton, « Molecular Sieves », Wiley, New-York (1974)

⁶⁹ a) C. J. Plank, E. J. Rosinski, W. P. Hawthorne, *Ind. Eng. Chem.* 3 (1964) 165-256 ; b) C. J. Plank, E. J. Rosinski, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 73 (1967) 26

- Réarrangement de Beckmann	Cyclohexanone en caprolactame
- Hydrogénation chirale	
- Réactions sur le méthane	Activation, oxydation photocatalysée
- Chloration / déhalogénéation	Diphénylméthane / chloroaromatiques
- Réactions sur le cyclohexane	Aromatisation, isomérisation, oxydation, ouverture de cycle
- Conversion des hydrocarbures	Alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation
- Déshydratation	
- Epoxydation	Cyclohexène, oléfines, α -pinène
- Friedel-Crafts sur les aromatiques	Alkylation, acylation
- Réaction de Fischer-Tropsch	Hydrogénation du CO
- MTG / MTO	
- Réduction Meerwein Ponndorf Verley	Transfert d'hydrogénation de cétones insaturées
- Réaction de Heck	Acétophénone + acrylate \rightarrow ester d'acrylate
-Déshydrogénation / hydrogénation	

Depuis 1962, le développement industriel des zéolithes intervient tout autant pour le façonnage des matériaux que sur l'amélioration des procédés de craquage. C'est d'ailleurs ainsi que la zéolithe ZSM-5 a connu ses premiers développements catalytiques,⁷⁰ pour l'isomérisation des C₈ aromatiques en xylènes purs, ou « octafining », notamment en p-xylène, utilisé pour la fabrication du polyester, et remplaçant progressivement le catalyseur Pt/silice-alumine. Mais aussi pour la synthèse de l'éthylbenzène pour produire le styrène, remplaçant ici AlCl₃ et BF₃ supportés sur alumine, et pour le déparaffinage catalytique. Toutefois, le principal développement par Mobil de cette zéolithe est lié au procédé MTG qui permet, à partir du méthanol, d'obtenir du carburant.⁷¹ Les propriétés de la ZSM-5 font d'elle un catalyseur sélectif unique grâce à sa structure, ses sites hautement acides et sa capacité importante d'adsorption du substrat.

En chimie fine, il est très intéressant d'obtenir de façon très sélective un produit donné, ce qui fait de la zéolithe un matériau de choix. C'est pour cela que les recherches s'axent de plus en plus sur le développement de nouvelles structures synthétiques qui collent au plus près des besoins d'une réaction. Par exemple, les scientifiques essaient de produire des zéolithes

⁷⁰ J. A. Rabo, R. D. Bezman, M. L. Poutsma, *Acta Phys. Chem.* 24 (1978) 39

⁷¹ P. B. Weisz, W. O. Haag, P. G. Rodewald, *Science* 206 (1979) 57-58

dont les pores sont de plus en plus grands afin de permettre la réaction de molécules plus grandes que le nanomètre. Néanmoins, les réactions catalytiques ont lieu au sein des pores et à leur embouchure et à force d'utilisation, un phénomène de formation de coke intervient, ce qui diminue les capacités catalytiques du matériau tout en l'empoisonnant petit à petit.^{72,73} Si les conditions et les sous-produits de réaction ne dégradent pas trop la structure, il est tout de même possible de régénérer le catalyseur par calcination de ces espèces du « coke » empoisonnantes.

1- 2- 3- 3- Les échangeurs d'ions

Le Tableau 9 résume les différentes utilisations de zéolithes dans des applications **d'échanges d'ions**, mais surtout leurs avantages. Les deux principales utilisations demeurent l'adoucissement de l'eau ainsi que la substitution des phosphates dans l'industrie du détergent.

L'échange de cations représente à elle seule la part la plus importante d'utilisation courante des zéolithes (73% en 2013). En effet, les zéolithes ont la propriété de pouvoir échanger des ions avec un autre composé par simple réaction chimique. Cette propriété provient tout simplement du fait que pour compenser la charpente aluminosilicique négative, des cations sont emprisonnés dans la charpente. La capacité d'échange cationique, qui est liée à la quantité d'ions retenus par gramme de zéolithe, sera proportionnelle à la quantité d'aluminium dans le réseau, donc plus une zéolithe possèdera un faible SAR, plus elle réalisera d'échanges ioniques.

Les zéolithes sont principalement utilisées pour adoucir les eaux « dures », en effet, les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} présents dans l'eau sont échangés avec les ions Na^+ de la zéolithe, l'eau devenant ainsi plus « douce », elles sont alors appelées « détergent ».⁷⁴ Elles remplacent efficacement les polyphosphates contenus dans les lessives pour leur rôle anti-calcaire, et qui présentent l'inconvénient d'être néfastes pour l'environnement. En effet, ces composés sont des engrais naturels qui favorisent la prolifération des plantes, et surtout des algues, qui perturbent l'équilibre biologique de leur environnement.

⁷² T. Hibino, M. Niwa, Y. Murakami, *Zeolites* 13 (1993) 518-523

⁷³ P. J. Kunkeler, D. Moeskops, H. van Bekkum, *Micropor. Mater.* 11 (1997) 313-323

⁷⁴ H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside Surfactants Detergents* 33 (1996) 385-392

Tableau 9 : applications d'échanges d'ions des zéolithes³⁶

Applications	Avantages
Retrait de Cs ⁺ et Sr ²⁺	Stable aux radiations ionisantes
Retrait des radioisotopes (LINDE AW-500, mordenite, clinoptilolite)	Faible solubilité, stabilité dimensionnelle, haute sélectivité
Retrait de NH ₄ ⁺ des eaux usées (LINDE F, LINDE W, clinoptilolite)	Sélectivité pour NH ₄ ⁺ par rapport à des cations compétitifs
Adjuvant de détergent (zéolithes A et X)	Retrait Ca ²⁺ et Mg ²⁺ par échange sélectif, aucun problème environnemental
Stockage des déchets radioactifs	Identiques à ceux du retrait de Cs ⁺ et Sr ²⁺
Aquaculture (AW-500)	Sélectivité pour NH ₄ ⁺
Régénération de solutions de dialyses rénales artificielles	Sélectivité pour NH ₄ ⁺
Nourriture azotée non protéinée pour les ruminants	Réduction des teneurs en NH ₄ ⁺ par échange sélectif à des taux non toxiques
Retrait et récupération des métaux	Haute sélectivité pour divers métaux
Fertilisants par échange ionique	Echange des nutriments des plantes comme NH ₄ ⁺ et K ⁺ pour un faible relargage dans les sols

Historiquement, les échangeurs d'ions ont été utilisés lors de la seconde Guerre Mondiale afin de rendre l'eau de mer potable.⁷⁵ De manière moins réjouissante, mais tout aussi utile, les zéolithes servent aussi à décontaminer des effluents radioactifs par échange de ses cations par le strontium (Sr²⁺) et le césium (Cs⁺).⁷⁶ Elles servent plus généralement à décontaminer des eaux usées. Par ailleurs, elles sont employées pour augmenter le pH des sucs gastriques dans l'estomac avec une réversibilité dans les intestins, ce qui leur confère une vaste possibilité d'action d'un point de vue médical. Comme il s'agit d'une réaction ionique, elle est donc tout à fait réversible, ce qui permet de régénérer totalement ces matériaux et de les réutiliser « à l'infini ». Par ces différents exemples, nous prenons conscience que ces matériaux

⁷⁵ L. Armand, J. Berthoin, M. Genevoix, J. Guéhenno, H. Mondor, F. Perrin, J. Rostand, « Encyclopédie Internationale FOCUS », édition BORDAS, Paris (1968)

⁷⁶ A. Dyer, « An Introduction to Zeolite Molecular Sieves », John Wiley and Sons, Chichester (1988) 149

offrent une large gamme de possibilités, ne serait-ce qu'au travers de cette « simple » propriété d'échange d'ions.

1- 2- 3- 4- Diverses utilisations

Utilisant leurs propriétés intrinsèques précédemment décrites, les zéolithes sont utiles à de nombreuses applications médicales,⁷⁷ comme agents abrasifs dans les pâtes dentifrices fluorées (maintien du fluor sous forme anionique), comme composants de certains médicaments (piégeage des radionucléides),⁷⁸ mais aussi comme adjuvants de vaccins, et comme système d'administration de médicaments.³⁶ La Figure 9 dresse d'ailleurs un récapitulatif des différentes utilisations des zéolithes pour des applications biomédicales, plus variées les unes que les autres.

⁷⁷ « Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century », Eds A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, J. Védrine, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Elsevier Science 135 (2001)

⁷⁸ P. Rocher, « Mémento roches et minéraux industriels : zéolithes naturelles », rapport BRGM (1995)

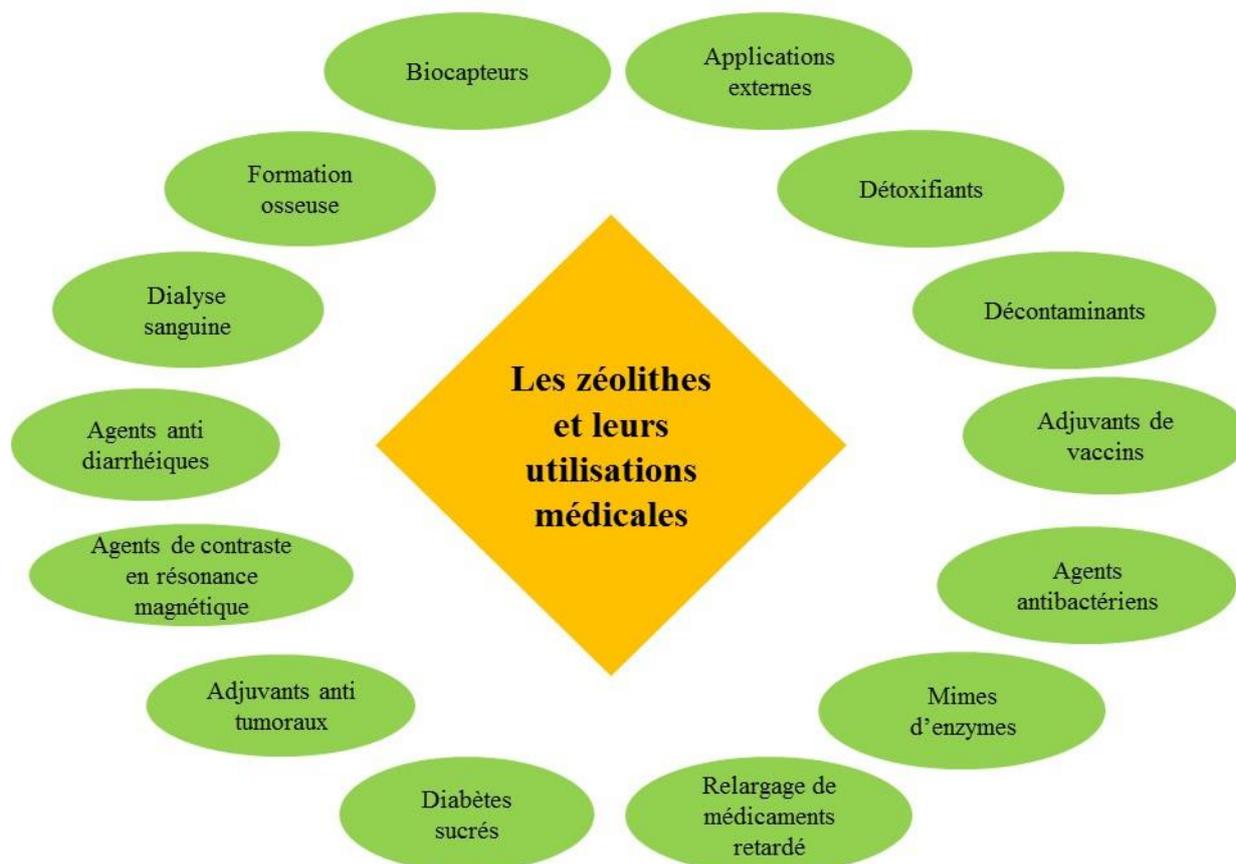


Figure 9 : applications biomédicales des zéolithes⁷⁹

Les zéolithes sont aussi employées pour créer des membranes,⁸⁰ qui sont des films synthétisés sur un substrat poreux et qui permettent la séparation des molécules sans impact sur la transformation chimique. On retrouve aussi les zéolithes pour le développement de capteurs, les transformations photochimiques organiques et la conversion de l'énergie solaire.⁸¹

⁷⁹ K. Pavelic, M. Colic, B. Subotic, « Studies in Surface Science and Catalysis », Amsterdam, Elsevier, 135 (2001) 170

⁸⁰ T. Bein, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1636-1653

⁸¹ a) S. Mintova, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.* 50 (2001) 159-166 ; b) V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. C.* 1 (2000) 145-166 ; c) K. B. Yoon, *Mol. Supramol Photochem.* 5 (2000) 143-251 ; d) A. S. Vaidyalngam, M. A. Coutant, P. K. Dutta. « Electron Transfer in Chemistry », Ed V. Balzani, New York, Wiley-VCH 4 (2001) 412-486

Les évolutions du développement industriel des zéolithes sont principalement liées à leurs bénéfices financiers générés, qui sont les plus importants dans les applications de conversion des hydrocarbures, telles que le craquage et l'hydrocraquage. En conclusion, le design sur mesure des zéolithes est devenu plus innovant et systématique pour tirer, au maximum, avantages de leurs propriétés.

1- 3- Les zéolithes : catalyseurs acides solides

Pour comprendre les propriétés des zéolithes, il faut plusieurs approches, notamment en ce qui concerne leur acidité. Ce travail de thèse s'intéresse particulièrement à leur utilisation en catalyse acide. D'ailleurs, les zéolithes sont des hôtes qui stabilisent les intermédiaires réactionnels, et cela en fonction de l'assemblage cristallin qui détermine l'orientation et la force des interactions acides.⁸² L'adsorption et les propriétés catalytiques des zéolithes proviennent d'une efficacité et d'une sélectivité qui sont intimement dépendantes de leur propriété de tamis moléculaire.⁸³ Vitesse, énergie d'activation et sélectivité d'une réaction sont affectées, non seulement par le nombre et l'activité des sites actifs, mais aussi par le type de réactif adsorbé qui réagit différemment en fonction de la zéolithe. Les zéolithes ont commencé à être utilisées dans des réactions de chimie organique au début des années 1960,⁶¹ et un des tous premiers procédés à intégrer leurs propriétés de catalyse et d'adsorption demeure le TIP (Total Isomerization Process), qui permet de séparer la paraffine normale de l'iso-paraffine, et ainsi d'augmenter l'indice d'octane d'une fraction essence.

De manière générale, les acides solides hétérogènes présentent de nombreux avantages par rapport aux acides de Lewis (AL) homogènes. En effet, les AL sont souvent utilisés en quantité stœchiométrique, leurs traitements après utilisation et élimination peuvent s'avérer laborieux et générer des déchets nocifs pour l'environnement. A l'inverse, les catalyseurs

⁸² K. B. Yoon, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 29-40

⁸³ E. G. Derouane, « Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves : Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and Their Low Dimensionality », Eds D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich, Series B: Physics, Plenum Press New-York 221 (1990) 225-239

hétérogènes sont faciles à récupérer, non toxiques, stables mécaniquement et chimiquement, et souvent recyclables.⁸⁴

1- 3- 1- L'acidité des zéolithes

Comme mentionné précédemment, on peut retrouver au sein des zéolithes deux types de sites acides : les protons et les acides de Lewis. L'introduction de protons dans les zéolithes est souvent réalisée, après cristallisation, par calcination de NH_4^+ introduit lors de la synthèse comme contre-ions des aluminates.^{85,62} Cette étape libère de l'ammoniac et un proton, qui à l'inverse des cations alcalins ou métalliques, ne peut être libre, surtout en présence d'atomes d'oxygène ; il se lie donc aux oxygènes constitutifs de la structure zéolithique. Cette protonation induit des modifications de l'environnement des liaisons T-O-T adjacentes.⁸⁶ La force du proton augmente quand la quantité en aluminium de la zéolithe diminue, et elle dépend fortement des longueurs et angles des liaisons de la structure cristalline. Pour ce qui est de l'aluminium, il est retrouvé sous deux formes réversibles, dans des octaèdres et des tétraèdres.⁸⁷ Si la force acide est liée à l'effet solvant de la zéolithe, alors elle est maximale pour un SAR compris entre 2,5 et 5, et décline au-delà, car chaque atome d'aluminium est alors statistiquement séparé par au moins un atome de silicium ; l'aluminium est alors une entité catalytique isolée. A contrario, la force acide intrinsèque de sites individuels protiques (-OH) augmente avec l'augmentation du SAR, atteignant un maximum pour un ratio autour de 7, qui dépend de la structure de la zéolithe.⁸⁸

Les méthodes théoriques (*ab-initio* ou *semi-empiriques*) mettent en évidence la mobilité du proton qui ne se limite pas à deux oxygènes du même tétraèdre, mais qui s'étend à deux SiO_4

⁸⁴ G. J. Meuzelaar, R. A. Sheldon, « Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis », Eds R. A. Sheldon, H. van Bekkum, Wiley-VCH, Weinheim (2001) 284

⁸⁵ a) D. W. Breck, « Zeolite Molecular Sieves », Wiley-Interscience, New-York (1974) ; b) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, J. E. Boyle, « Actes du Deuxième Congrès International de Catalyse », Paris (1960) 2055

⁸⁶ R. J. Pellet, C. S. Blackwell, J. A. Rabo, *J. Catal.* 114 (1988) 71-89

⁸⁷ G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, J. C. Vartuli, *Zeolites* 19 (1997) 288-296

⁸⁸ J. A. Rabo, G. J. Gajda, « Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves : Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and Their Low Dimensionality », Eds D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich, Series B: Physics, Plenum Press New-York 221 (1990) 273-297

adjacents.⁸⁹ Ce phénomène est dû à une distribution statistique de la charge positive dans une région donnée. Pourtant, la plupart des propriétés clés d'une zéolithe, et notamment sa force acide et son type d'acidité, résident dans la localisation et la nature des cations extra-réseau. Classiquement, en raison de la thermodynamique, les cations ont tendance à se positionner de façon à minimiser leur énergie en fonction de leur environnement de coordination. La géométrie de la structure est alors définie de manière à respecter ce principe de moindre énergie. L'arrangement des atomes est déterminé par la structure cristalline et les molécules d'eau sont souvent là pour compléter les sphères de coordination.³⁶

L'acidité des zéolithes, très diversifiée, la rend donc difficilement définissable par une unique loi et c'est d'ailleurs ce qui en fait un matériau aux propriétés remarquables, modulables et très utiles.

1- 3- 2- Les zéolithes, à la frontière de la superacidité ?

Les équilibres acido-basiques régissent un certain nombre de réactions qui nous entourent. Le processus de digestion d'un être humain en est d'ailleurs un parfait exemple. Bien qu'Arrhénius ne commence à décrire ces équilibres dans les années 1880, en détaillant la dissociation d'acides minéraux dans l'eau, ce n'est réellement qu'au début du 20^{ème} siècle, grâce aux travaux de Brønsted,⁹⁰ que la définition d'acide-base s'est étendue à tous les solvants. Un acide de Brønsted (HA) est une espèce capable de céder un proton, et une base (B), celle capable de l'accepter. Cependant, de tels transferts sont affectés par les conditions et surtout le solvant. Dans un milieu acido-basique, le solvant a un effet non négligeable, car il impacte la polarité du milieu via sa constante diélectrique, et la nature des espèces en présence s'il est protique. L'équilibre opérant entre un acide et une base est le suivant :



⁸⁹ D. Barthomeuf, E. G. Derouane, « Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves : Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and Their Low Dimensionality », Eds D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich, Series B: Physics, Plenum Press New-York 221 (1990) 403-407

⁹⁰ J. N. Brønsted, *Chem. Rev.* 5 (1928) 231-238

Pour une zéolithe, la capacité d'un site acide à céder un proton dépend de plusieurs paramètres : la polarité du groupe hydroxyle, l'affinité du proton, la capacité à accepter et à délocaliser une charge résiduelle négative, ainsi que l'environnement et les configurations du **site acide-réactif**.⁸³ Généralement, la force acide peut être calculée par titration via le facteur d'échelle d'acidité de Hammett,⁹¹ qui dépend de la nature du solvant. La fonction de Hammett détermine la constante d'acidité H_0 par mesure du degré de protonation d'indicateurs de basicité en solution, via l'Équation 3 suivante.

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log [BH^+]/[B]$$

Équation 3

C'est Gillespie qui définit le premier un superacide comme étant un acide dont la force est supérieure à celle de l'acide sulfurique concentré ($H_0 = -12$).⁹² On peut parler de superacidité pour les zéolithes, car leur réactivité est similaire,⁹³ même si elles ne sont pas des superacides au sens strict du terme, leur constante de Hammett étant supérieure à -12. La mesure de la force acide d'un solide nécessite des facteurs locaux, électrostatiques ou de polarité. C'est pour cela que la détermination de l'acidité pour une zéolithe est complexe et nécessite un recours à plusieurs techniques d'analyse. Parmi ces méthodes de mesure de l'acidité, on retrouve les méthodes micro-calorimétriques,⁹⁴ la désorption en température programmée (TPD) d'amines ou d'ammoniaque souvent couplée à des analyses spectroscopiques (IR, FT-IR) de la zone spectrale des -OH,^{40,95} ainsi que l'échange isotopique $^1H/^2D$,⁹⁶ et les mesures de vitesses catalytiques (ex : craquage du n-hexane, du cumène, oligomérisation d'oléfines). Les méthodes

⁹¹ K. Tanabe, « Catalysis Science and Technology », Eds J. R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin 2 (1981) 242

⁹² R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 202-209

⁹³ B. Louis, M. M. Pereira, F. M. Santos, P. M. Esteves, J. Sommer, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 573-576

⁹⁴ a) A. Auroux, *Top. Catal.* 4 (1997) 71-89 ; b) A. Auroux, « Acidity and Basicity, Molecular Sieves - Science and Technology », Eds H.G. Karge, J. Weitkamp, Springer, Berlin/Heidelberg (2008) 45-162 ; c) V. Rac, V. Rakic, Z. Miladinovic, D. Stošic, A. Auroux, *Thermochim. Acta* 567 (2013) 73-78

⁹⁵ D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J.C. Groen, J. Perez-Ramirez, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14193-14203

⁹⁶ B. Louis, S. Walspurger, J. Sommer, *Catal. Lett.* 93 (2004) 81-84

calorimétriques, essentiellement isothermales, apportent en général des données quantitatives et fiables surtout sur les phases gaz-solide. La TPD est utile, car simple et polyvalente, mais elle est très rapidement affectée par les variations thermiques et les transferts de masse. La titration de tous les sites acides de Brønsted est rendue possible, quant à elle, grâce à une méthode non destructive utilisant des anhydrides.

Toutes ces techniques nous donnent une idée plus précise des types d'acidités retrouvés au sein des zéolithes, mais comment est-il possible de les influencer afin qu'elles soient optimales pour des utilisations en chimie organique ?

1- 3- 3- Modifications de l'acidité post-synthèse (déalumination, passivation, addition de métaux)

De façon intéressante et utile, il est possible, par différents traitements post-synthèse, de modifier/ajuster l'acidité complexe et multiple et donc de l'adapter aux besoins d'une réaction visée. Ainsi, la conception sur mesure des zéolithes s'appuie sur deux stratégies bien distinctes : l'une consiste en la modification du matériau après synthèse, une autre intervient directement lors de la croissance cristalline, que la partie 4 détaille plus amplement.

Une des modifications post-synthèse les plus courantes est de réaliser un traitement à la vapeur d'eau (ou steaming) des zéolithes, ce qui conduit à la formation et à la migration d'espèces aluminiques hors du réseau. On obtient alors des espèces dites aluminium extra réseau (EFAl) tout en créant des sites acides (Figure 10). Leur nombre est de ce fait lié au nombre de sites aluminium appariés à la zéolithe parente.⁹⁷ Ce traitement a également un second effet : il permet, par départ des ions aluminium, de consolider des sites défectueux par condensation des groupes silanols.⁹⁸ La présence d'aluminium extra réseau (EFAl) peut être bénéfique pour certaines réactions, car elle améliore les propriétés d'adsorption et les interactions à courte distance. Si le matériau obtenu, riche en EFAl, est traité par l'EDTA, capable de chélater et donc de solubiliser ces nouvelles espèces d'aluminium extra-réseau, alors un nouveau matériau, avec moins de défauts et un SAR augmenté, est obtenu. Ainsi obtenue,

⁹⁷ R. M. Lago, W. O. Haag, R. J. Mikovsky, D. H. Olson, S. D. Hellring, K. D. Schmitt, G. T. Kerr, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 677-684

⁹⁸ S. M. Maiers, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 8005-8013

la zéolithe pourra directement nous informer sur l'effet de la présence d'EFAl, et les effets possibles sur sa réactivité.⁹⁹

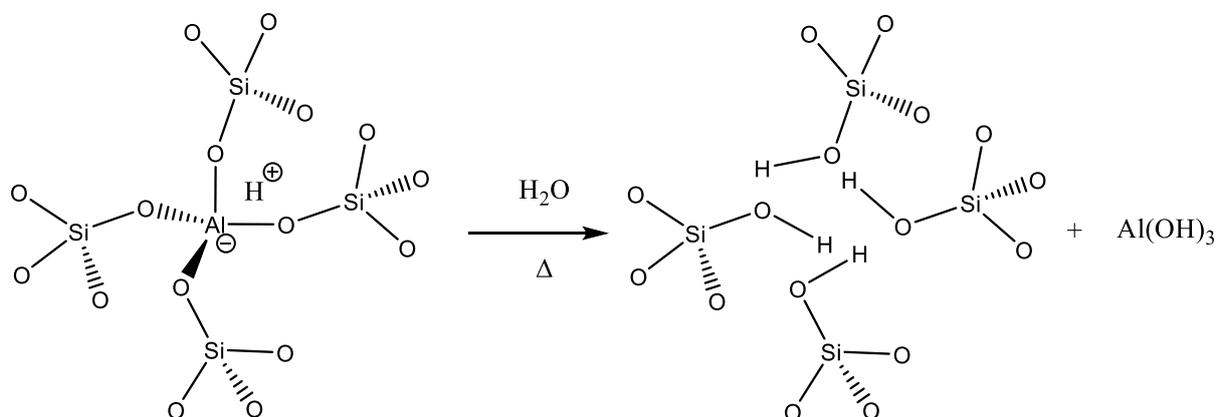


Figure 10 : création d'EFAl au sein d'une zéolithe

Passiver la surface des zéolithes est un autre traitement post-synthèse classiquement utilisé. Celui-ci consiste à rendre inerte la surface zéolithique via un dépôt de SiO_2 réalisé avec du tétraéthylorthosilicate (TEOS), molécule trop large pour pénétrer dans les pores de la zéolithe (Figure 11).¹⁰⁰ Une fois la surface externe rendue inerte, la formation de coke, très importante sur les sites externes,⁷³ diminue. Malheureusement, cette technique bénéfique contre la formation de coke, encombre l'embouchure des pores¹⁰¹ et réduit l'accès aux centres actifs de la zéolithe. Cette modification présente cependant l'avantage de prouver que les réactions se déroulent bien au sein des pores de la zéolithe.

⁹⁹ J. L. Agudelo, B. Mezari, E. J. M. Hensen, S. A. Giraldo, L. J. Hoyos, *Applied Catalysis A Gen.* 488 (2014) 219-230

¹⁰⁰ S. Zheng, H. Tanaka, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1337-1343

¹⁰¹ U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørngen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5810-5831

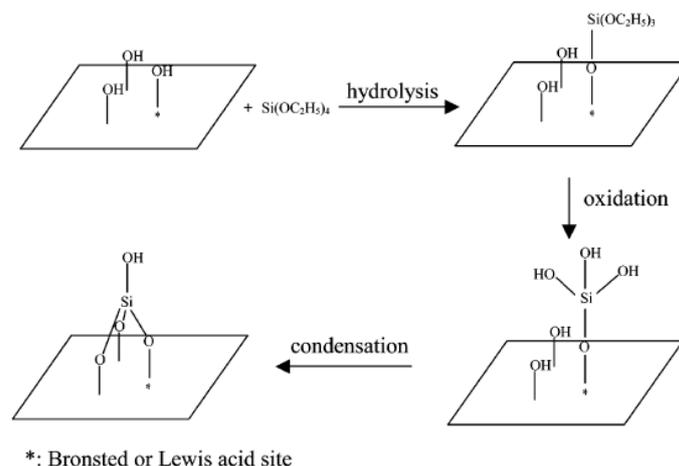


Figure 11 : schéma d'action du TEOS pour passiver une surface¹⁰²

Une autre modification consiste en l'introduction de métaux au sein de la structure cristalline de la zéolithe par échange cationique. De tels échanges permettent / induisent la modification de l'acidité de la structure. Les effets en catalyse acide du caractère dur / mou de tels cations au sein des pores ainsi que du réseau de la zéolithe ne sont pas encore élucidés. La substitution des cations du réseau cristallin par des métaux de transition devrait augmenter la souplesse de la structure des liaisons de la zéolithe en fournissant des orbitales d polarisables. Un tel phénomène peut être à l'origine d'une nouvelle force acide, comme rapporté pour des métaux de transition au sein de tamis moléculaires.¹⁰³

Par des modifications post-synthèse physiques et chimiques, dont trois exemples sont ici présentés, les propriétés acides des zéolithes peuvent être adaptées et modulées de manière à répondre au mieux aux contraintes catalytiques imposées par un environnement réactionnel.

1- 3- 4- L'effet de confinement

L'effet de confinement, phénomène physique en apparence, ne doit pas être négligé en catalyse par des matériaux poreux. Les zéolithes, au contraire des autres adsorbants et catalyseurs, possèdent à l'échelle atomique une courbure particulière de la surface interne qui

¹⁰² S. Zheng, H. R. Heydenrych, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9552-9558

¹⁰³ R. J. Pellet, P. K. Coughlin, E. Shamshoun, J. A. Rabo, « Perspectives in Molecular Sieve Science », *ACS Symposium Series*, Chap. 33, 368 (2009) 512-531

leur permet l'accueil de molécules. Il y a confinement quand la taille de la structure hôte, soit la taille des pores,¹⁰⁴ et celle de la molécule adsorbée, deviennent comparables. La zéolithe peut alors être considérée comme une enzyme solide, ou zéozyme, c'est-à-dire un système dans lequel les interactions non-liantes avec les molécules adsorbées jouent un rôle majeur dans la sorption et l'activation catalytique. Derouane *et al.* ont d'ailleurs proposé que zéolithes et molécules adsorbées tendent à optimiser leurs interactions non spécifiques de Van der Waals¹⁰⁵ via l'amplification par la courbure des pores (Figure 12).^{106,107} L'énergie d'adsorption d'une molécule sur cette surface est d'ailleurs augmentée d'un facteur 8 par rapport à une surface plane. Par ailleurs, les interactions de Lennard-Jones sont favorisées quand la taille de la molécule approche celle du pore.¹⁰⁸

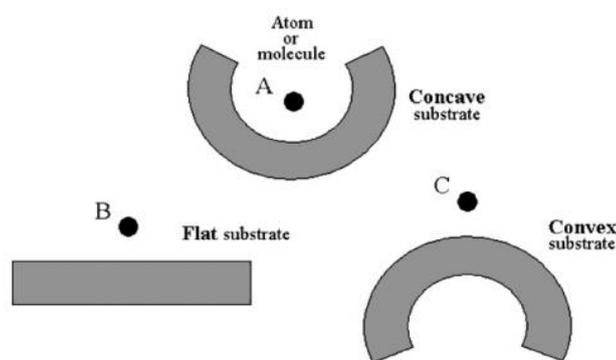


Figure 12 : principe de confinement (A) et d'anti-confinement (C)¹⁰⁹

Il est possible d'étudier cet effet via le suivi de l'adsorption de plusieurs molécules par « amarrage virtuel » ou docking. Dans un premier temps, l'adsorption augmente rapidement

¹⁰⁴ A. Jentys, J. A. Lercher, « Introduction to Zeolite Science and Practice », Eds H. Van Bekkum, E.M. Flamingen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Elsevier, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 137 (2001) 345-386

¹⁰⁵ E. G. Derouane, *J. Catal.* 100 (1986) 541-544

¹⁰⁶ E. G. Derouane, J. M. André, A. A. Lucas, *J. Catal.* 110 (1988) 58-73

¹⁰⁷ E. G. Derouane, J. M. André, A. A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.* 137 (1987) 336-340

¹⁰⁸ a) G. Sastre, A. Corma, *J. Mol. Catal. A Chem.* 305 (2009) 3-7 ; b) E. G. Derouane, « A Molecular View of Heterogeneous Catalysis, Proceedings of the First Francqui Colloquium », Ed E. G. Derouane, De Boeck Université, Brussels (1998) 5-27

¹⁰⁹ A. A. Lucas, I. Derycke, P. Lambin, J. Vigneron, L. Leherde, M. Elanany, D. P. Vercauteren, *J. Mol. Catal.* 305 (2009) 16-23

quand la taille des pores devient comparable à la taille des molécules adsorbées.¹¹⁰ Dans un second temps, tandis que les grandes molécules sont adsorbées en même quantité, l'adsorption des molécules de petite taille a tendance à diminuer.¹¹¹ Dans un troisième temps, l'adsorption devient dépendante de la température, comme cela est illustré pour la zéolithe RHO.¹¹² Les molécules dans les zéolithes sont considérées comme solvatées par la charpente environnante, ce qui affecte leurs propriétés physiques et chimiques. L'environnement du site peut alors être optimisé en choisissant la zéolithe la plus appropriée. Par exemple pour ZSM-5, les réactifs diffusent dans un système de canaux, tandis que les produits diffusent dans un autre, ce qui minimise les limitations de diffusions par les molécules.¹¹³

Un modèle simple prouve la dépendance de l'énergie de physisorption d'une molécule dans un environnement courbe (Figure 13) :¹⁰⁷

$$W_r(s) = W(s)/W(0)$$

et de la force radiale dynamique :

$$F_r(s) = F(s)/F(0)$$

sur la molécule adsorbée dont les paramètres de courbure sont :

$$s = d/a$$

où s est le facteur de surface courbe, d , la distance de sorption et a , le rayon effectif de pore sphérique. L'effet de confinement augmente avec la valeur de s , et est le résultat de l'amplification de l'énergie de physisorption qui devient importante quand $s > 0,25$. Les molécules et la zéolithe adaptent leurs conformations pour minimiser l'énergie du système. Pour $s < 0,9$, il y a une augmentation importante de l'énergie d'adsorption, et le déplacement moléculaire dans les pores devient plus lent car les déformations locales entraînent une interaction des molécules avec les parois poreuses. La molécule est alors solvatée par son environnement. Ces conclusions générales obtenues avec ce modèle simple restent les mêmes pour un modèle plus proche de la réalité, même si les expressions analytiques $W_r(s)$ et $F_r(s)$ deviennent plus complexes et fastidieuses à rationaliser.

¹¹⁰ H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, W. Schirmer, *Zeolites* 6 (1986) 74-90

¹¹¹ L. V. C. Rees, *Chem. Ind.* 7 (1984) 252-257

¹¹² I. Gameson, P. A. Wright, T. Rayment, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* 123 (1986) 145-149

¹¹³ E. G. Derouane, Z. Gabelica, *J. Catal.* 65 (1980) 486-489

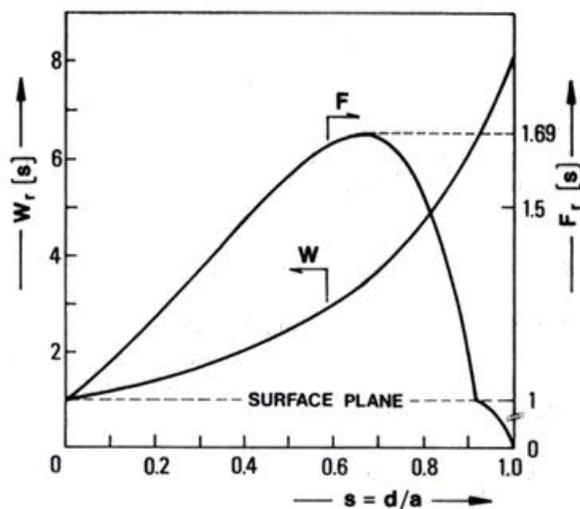


Figure 13 : dépendance de l'énergie de physisorption W_r et de la force radiale F_r d'une molécule dans un environnement courbe¹⁰⁷

Les effets de diffusion sont mis en évidence par les résultats de TPD des travaux de Forni et Magni.¹¹⁴ Si les ré-adsorptions dans les pores des zéolithes sont fréquentes, cela mène à de plus larges barrières de diffusion, ce qui affecte substantiellement leur activité catalytique acide. Pour des pores de tailles approximativement égales au diamètre des molécules, la diffusion « flottante », très rapide, peut être engendrée.¹¹⁵ Il y a une barrière de potentiel de surface qui peut empêcher la diffusion externe de molécules hors des petits pores. Ces effets de diffusion peuvent être identifiés et mesurés dans les zéolithes, alors qu'ils sont négligeables dans des matériaux à plus larges pores.

En conclusion, les molécules sont initialement adsorbées dans les petits pores pour maximiser leurs énergies d'attraction de Van der Waals. Ces molécules tentent alors de faire coïncider leurs taille et forme avec l'environnement intra-cristallin. Les molécules plus larges sont alors retrouvées en nombre plus limité. La capacité des tamis moléculaires à piéger des molécules est directement liée à l'augmentation de l'énergie de physisorption qui résulte de leur importante surface courbe. Or si cette énergie est plus importante que la contribution thermique,

¹¹⁴ L. Forni, E. Magni, *J. Catal.* 112 (1988) 437-443

¹¹⁵ M. F. M. Post., « Introduction to Zeolite Science and Practice », Eds H. Van Bekkum, E. M. Flaminio, J. C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 58 (1991) 391-444

soit à température ambiante ou en-dessous, l'équilibre est fortement déplacé vers l'adsorption ; alors que si la température augmente et dépasse l'énergie de physisorption, c'est alors le phénomène de désorption qui prédomine.

1- 3- 5- Quelques réactions acido-catalysées

Toutes les caractéristiques décrites précédemment et propres aux zéolithes, comme l'effet de confinement, peuvent intervenir dans des réactions acido-catalysées. L'industrie les exploite d'ailleurs largement. De plus, la taille et dans une certaine mesure la morphologie des cristaux de zéolithes jouent un rôle non négligeable dans l'efficacité de la transformation chimique. Ainsi, les larges cristaux offrent une sélectivité de forme alors que les petits cristaux permettent, eux, un transfert thermique et un transfert de masse plus rapides. Cependant, les nanocristaux subissent une plus lente désactivation catalytique due à leur large surface externe.¹¹⁶ Ce n'est, par contre, pas le cas du craquage du n-hexane qui n'est ni inhibé par la diffusion, ni influencé par la taille du cristal.¹¹⁷ Haag et Dessau ont cependant rapporté qu'une dépendance linéaire existe entre le nombre de sites acides de Brønsted et l'activité de craquage du n-hexane.¹¹⁸

Il existe de nombreuses réactions utiles au chimiste organicien qui peuvent mettre en œuvre des zéolithes. Dans notre travail, nous avons principalement étudié deux réactions distinctes, une acylation de Friedel-Crafts et une réaction de Diels-Alder. Elles mettent en jeu des mécanismes différents, et ont permis d'identifier, pour chacune d'entre elles, différentes caractéristiques du catalyseur offrant les meilleures performances catalytiques.

1- 3- 5- 1- L'acylation de Friedel-Crafts

¹¹⁶ S. P. Naik, J. C. Chen, A. S. T. Chiang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54 (2002) 293-303

¹¹⁷ W. O. Haag, R. H. Lago, P. B. Weisz, *J. Chem. Soc., Faraday Discuss.* 72 (1981) 317-330

¹¹⁸ F. Ocampo, H. S. Yun, M. M. Pereira, J. P. Tessonnier, B. Louis, *Crystal Growth Design* 9 (2009) 3721-3729

La réaction de Friedel-Crafts permet à partir du benzène et de ses dérivés la formation de briques moléculaires,^{119,120,121,122} utiles à la synthèse de molécules à haute valeur ajoutée dans différents domaines industriels (industries pharmaceutiques, du parfum, des colorants, agrochimiques).^{123,124} L'acylation de Friedel-Crafts consiste en la substitution électrophile d'un substrat aromatique par un acyle,¹²⁵ fréquemment un halogénure d'acyle, pour former des cétones aromatiques (Figure 14).^{126,127} Afin de favoriser cette substitution électrophile sur un substrat aromatique par un composé acylé,¹²⁸ des acides de Lewis tels que ZnCl₂, AlCl₃,¹²⁹ FeCl₃, SnCl₄, TiCl₄ ou des acides protiques forts (HF and H₂SO₄) sont classiquement utilisés.¹³⁰ Cependant, l'addition d'un métal halogéné dans ces réactions entraîne la formation d'un complexe avec le produit acylé et le catalyseur doit alors être utilisé en quantité sur-stœchiométriques. En plus, ce complexe nécessite d'être hydrolysé en fin de réaction, ce qui entraîne la formation de déchets et la perte du catalyseur.

Il existe aussi des voies plus 'vertes' utilisant des anhydrides d'acides ou mieux encore, directement les acides carboxyliques, précurseurs des halogénures et anhydrides d'acide. Outre des économies d'étapes et d'atomes, ces versions possèdent l'avantage de limiter la formation de sous-produits dangereux. Cependant, l'anhydride est plus réactif que son homologue carboxylique, donc il désactive plus rapidement le catalyseur. Afin de favoriser cette

¹¹⁹ T. Jaimol, P. Moreau, A. Finiels, A. V. Ramaswamy, A. P. Singh, *Applied Catalysis A Gen.* 214 (2001) 1-10

¹²⁰ M. Spagnol, L. Gilbert, H. Guillot, P.-J. Tirel, Patent WO 9,748,665 (1997) « Acylation method for an aromatic compound »

¹²¹ M. Spagnol, L. Gilbert, E. Benazzi, C. Marcilly, Patent WO 9,635,656 (1996) « Aromatic ether acylation process »

¹²² K. Smith, Z. Zhenhua, P. K. G. Hodgson, *J. Mol. Catal. A Chem.* 134 (1998) 121-128

¹²³ H. G. Franck, « *Industrial Aromatic Chemistry* », Springer, Berlin, (1988)

¹²⁴ K. Bauer, D. Garbe, H. Surberg, « *Common Fragrance and Flavor Materials* », WHC Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990) 83

¹²⁵ P. H. Gore, « Aromatic Ketone Synthesis in Friedel-Crafts and Related Reactions », Ed G. A. Olah, John Wiley & Sons Inc., London 3 (1964) 1

¹²⁶ G. A. Olah, « *Friedel-Crafts Chemistry* », Wiley, New-York (1973)

¹²⁷ H. Szmant, « *Organic Building Blocks of the Chemical Industry* », Wiley, New York (1989)

¹²⁸ P. H. Gore, « Aromatic Ketone Synthesis in Friedel-Crafts and Related Reactions », Ed G. A. Olah, John Wiley & Sons Inc., London, 3 (1964) 1

¹²⁹ J. Xu, J. Xia, Y. Lan, *Synth. Comm.* 35 (2005) 2347-2353

¹³⁰ G. Sartori, R. Maggi, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1077-1104

substitution électrophile sur un substrat aromatique par un composé acylé,¹³¹ des acides de Lewis tels que ZnCl₂, AlCl₃,¹³² FeCl₃, SnCl₄, TiCl₄ ou des acides protiques forts (HF and H₂SO₄) sont classiquement utilisés.¹³⁰ Cependant, comme souvent en catalyse homogène, ces catalyseurs ont montré leurs limites via les inconvénients dus à leur forte acidité, et au fait qu'ils doivent être utilisés en quantités stœchiométriques voire même sur-stœchiométriques, mais aussi, à cause de la difficulté à isoler les produits au milieu des sels et déchets acides. Des versions réellement catalytiques sont donc souhaitables. L'utilisation de catalyseurs acides solides est devenue une alternative intéressante et 'verte'. En effet, elle permet notamment d'éviter le travail d'isolation et de purification des produits qui génère d'importants déchets et entraîne la perte du catalyseur, non recyclable en voie homogène.

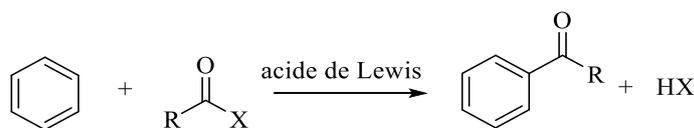


Figure 14 : réaction générale d'acylation de Friedel-Crafts

Parmi ces catalyseurs acides solides, les zéolithes sont devenues des catalyseurs de choix pour les acylations de Friedel-Crafts, depuis le 1^{er} exemple mentionné en 1968 avec une faujasite comme catalyseur.¹³³ En plus d'être recyclables, leurs acidités de Brønsted et de Lewis permettent de remplacer avantageusement les réactifs acides classiquement utilisés. Derouane *et al.*¹³⁴ ont étudié l'acylation de l'anisole par l'anhydride acétique, catalysée par des zéolithes acides. Ils ont prouvé que l'acide acétique, sous-produit de cette réaction, est capable d'interagir avec les silanols de la zéolithe, ce qui favorise la déalumination de sa charpente cristalline, ce qui modifie certainement ses performances catalytiques. D'ailleurs, l'étude de la désactivation de BEA dans la même réaction par Guisnet et Derouane¹³⁵ a démontré l'effet inhibiteur de cette

¹³¹ P. H. Gore, « Aromatic Ketone Synthesis in Friedel-Crafts and Related Reactions », Ed G. A. Olah, John Wiley & Sons Inc., London, 3 (1964) 1

¹³² J. Xu, J. Xia, Y. Lan, *Synth. Comm.* 35 (2005) 2347-2353

¹³³ P.B. Venuto, P.S. Landis, *Adv. Catal.* 18 (1968) 259-371

¹³⁴ a) E. G. Derouane, C. J. Dillon, D. Bethell, S. B. Derouane-Abd Hamid, *J. Catal.* 187 (1999) 209-218 ; b) E. G. Derouane, G. Crehan, C. J. Dillon, D. Bethell, H. He, S. B. Derouane-Abd Hamid, *J. Catal.* 194 (2000) 410-423 ; c) E. G. Derouane, I. Schmidt, H. Lachas, C. J. H. Christensen, *Catal. Lett.* 95 (2004) 13-17

¹³⁵ D. Rohan, C. Canaff, E. Fromentin, M. Guisnet, *J. Catal.* 177 (1998) 296-305

déalumination sur la formation des produits d'acylation. Les travaux de Beers *et al.*^{136,137} sur l'acylation de l'anisole avec l'acide octanoïque, catalysée par différentes H-BEA activées, ont prouvé que le traitement des zéolithes par de l'acide oxalique après « *steaming* » permet d'augmenter à la fois la conversion et la sélectivité. Cela s'explique par l'augmentation du SAR en combinaison avec celle de l'accessibilité aux sites acides par retrait des espèces « bloquantes ». Wang *et al.*¹³⁸ ont utilisé des ZSM-5 dans différentes réactions entre anisole (**1**) et différents acides carboxyliques linéaires (Figure 15 ; **2** : de l'acide propanoïque à l'acide stéarique). Pour les acides de 2 à 4 carbones, ils ont prouvé l'influence de la température sur les substrats : les esters phénoliques (**5**) sont déjà formés à 130°C, et les produits d'acylation de l'anisole (**3**) sont les principaux produits. Dans un autre travail,¹³⁹ ces mêmes auteurs ont également prouvé que la réaction d'estérification entre anisole et acide propanoïque à 145°C est favorisée par la forte acidité de Brønsted des zéolithes Y. Par suivi cinétique, ils ont finalement été amenés à conclure que les sites acides de Lewis sont modifiés par l'eau, sous-produit de réaction, et forment ainsi des sites acides de Brønsted forts. Pour une réaction similaire, Waghlikar *et al.*¹⁴⁰ ont mis en avant l'influence du type de zéolithe utilisée, son SAR, la longueur de la chaîne de l'acide carboxylique, ainsi que l'impact positif sur la diffusion de l'introduction de mésopores par idéalumination.

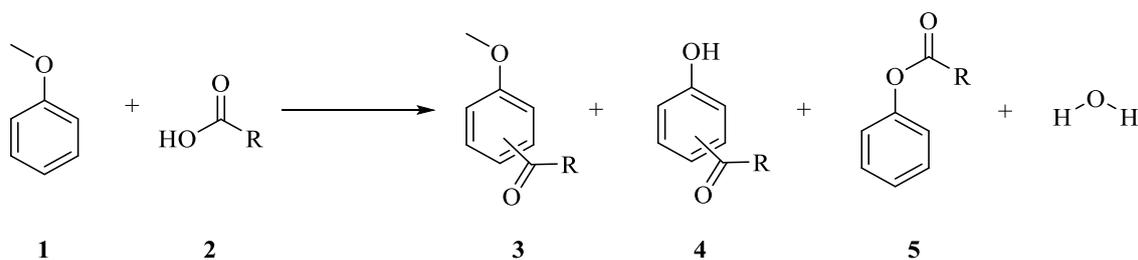


Figure 15 : acylation de Friedel-Crafts entre anisole et acide carboxylique

¹³⁶ A. E. W. Beers, J. A. van Bokhoven, K. M. de Lathouder, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 218 (2003) 239-248

¹³⁷ A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 279-284

¹³⁸ Q. L. Wang, Y. Ma, X. Ji, H. Yan, Q. Qiu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2307-2308

¹³⁹ Y. Ma, Q. L. Wang, W. Jiang, B. Zuo, *Applied. Catalysis A Gen.* 165 (1997) 199-206

¹⁴⁰ S.G. Waghlikar, P.S. Niphadkar, S. Mayadevi, S. Sivasanker, *Applied Catalysis A Gen.* 317 (2007) 250-257

La zéolithe BEA est la plus utilisée pour cette réaction d'acylation de Friedel-Crafts avec des acides carboxyliques (Figure 15).¹³⁰ Un échantillon, avec de petits cristallites (~0,05µm), et forte densité de sites acides de Brønsted, permet une augmentation de l'activité et une diminution de la désactivation catalytique, du fait d'une meilleure diffusion. Cependant, dans ces conditions, un réarrangement de Fries intervient, fournissant, en plus du produit attendu **3**, les produits d'acylation et déméthylation **4**, ainsi qu'un produit **5** de simple acylation du phénol dérivé de la déméthylation du substrat **1**. Le composé **4** ortho est favorisé à haute température, alors que les solvants polaires favorisent la formation de son isomère **4** para. Une solution pour limiter la formation des sous-produits de réactions consiste en la modification de zéolithes par introduction de ces métaux au sein de leurs pores.^{139,140,141} C'est d'ailleurs ce qu'a fait le groupe de Chiche *et al.* dans l'étude de l'acylation du toluène par des acides carboxyliques linéaires par des zéolithes Ce⁺³ NaY.¹⁴²

Dans ces réactions d'acylation, il est donc souhaitable de mieux contrôler la sélectivité. Des zéolithes dopées avec des métaux aux propriétés d'acides de Lewis pourraient permettre de tels contrôles en fournissant une acidité adaptée. En effet, des terres rares, acides de Lewis, ont été utilisées comme catalyseurs homogènes dans certaines réactions pour lesquelles elles ont prouvé leur réelle efficacité.¹⁴³ Néanmoins, l'introduction d'ions métalliques acides de Lewis dans les zéolithes a été peu explorée pour cette réaction.¹⁴⁴

1- 3- 5- 2- La réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une cycloaddition [4+2] mettant en jeu deux systèmes orbitaux π, un diène et une oléfine,^{145,146} qui s'associent pour former une nouvelle molécule à 6 chaînons. Cette réaction, régie par un contrôle orbitalaire, pour lequel la règle endo

¹⁴¹ a) C. De Castro, J. Primo, A. Corma, *J. Mol. Catal.* 134 (1998) 215-222 ; b) G. Bai, J. Han, H. Zhang, C. Liu, X. Lan, F. Tian, Z. Zhao, H. Jin, *RSC Adv.* 4 (2014) 27116-27121

¹⁴² B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, J. Graille, D. Pioch, *J. Org. Chem.* 51 (1986), 2128-2130

¹⁴³ a) N. Mine, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *Chem. Lett.* (1986) 357-360 ; b) A. Kawada, S. Mitamura, J-I. Matsuo, T. Tsuchiya, S. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 73 (2000) 2325-2333

¹⁴⁴ C. Gauthier, B.Chiche, A. Finiels, P. Gene, *J. Mol. Catal.* 50 (1989) 219-229

¹⁴⁵ O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 460 (1928) 98-122

¹⁴⁶ F. Fringuelli, A. Taticchi, « The Diels-Alder Reaction, Selected Practical Methods », Wiley, Chichester (2002)

prédomine, permet la synthèse de produits très utiles en chimie fine et pour la synthèse totale de produits naturels.^{146,147} La réaction de Diels-Alder offre une régio- et une stéréosélectivité très remarquables. En effet, quatre stéréocentres sont potentiellement créés sur la molécule finale en une seule étape, sans perte de matière.⁸⁴ Pour toutes ces raisons, cette réaction est idéale pour l'économie d'atomes, qui est de 100%, en respect avec les utilisations atomiques que préconise la chimie verte.

Différentes techniques réactionnelles ont été employées pour augmenter la vitesse de réaction et/ou les sélectivités en produits désirés,¹⁴⁶ comme l'application de hautes pressions,¹⁴⁸ de hautes températures,¹⁴⁹ l'utilisation d'ultrasons,¹⁵⁰ ou l'activation par micro-ondes,¹⁵¹ ou encore l'utilisation de liquides ioniques¹⁵² ou même du CO₂ supercritique.¹⁵³ Cependant, la plupart des réactions de Diels-Alder sont accélérées et plus sélectives par activation acide, qui met en œuvre des acides de Lewis,¹⁵⁴ tels que AlCl₃¹⁵⁵ ou LiClO₄,¹⁵⁶ ou des acides protiques, comme l'acide triflique¹⁵⁷ ou des acides phosphoniques.¹⁵⁸ Afin de minimiser les problèmes

¹⁴⁷ a) J. March, K. Smith, « Advanced Organic Chemistry », 5th edition, Wiley, Hoboken (2001) ; b) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* 114 (2002) 1742-1773 ; c) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1668-1698

¹⁴⁸ a) J. Jurczak, M. Tkacz, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3347-3352 ; b) W. G. Dauben, W. R. Baker, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2611-2614 ; c) G. Jenner, M. Papadopoulos, *High Pressure Res.* 1 (1988) 67-75

¹⁴⁹ a) J. H. Markgraf, D. E. Patterson, *J. Heterocycl. Chem.* 33 (1996) 109-111 ; b) S. Abele, S. Hoeck, G. Schmidt, J. A. Funel, R. Marti, *Org. Process Res. Dev.* 16 (2012) 1114-1120

¹⁵⁰ a) J. Lee, J. K. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1522-1524 ; b) T. P. Caulier, J. Reisse, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 2547-2548

¹⁵¹ a) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4945-4948 ; b) S. Sasaki, N. Ishibashi, T. Kuwamura, H. Sano, M. Matoba, T. Nisikawa, M. Maeda, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 8 (1998) 2983-2986

¹⁵² a) M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Green Chem.* 1 (1999) 23-25 ; b) T. Fischer, A. Sehti, T. Welton, J. Woolf, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 793-796

¹⁵³ a) Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2293-2297 ; b) N. S. Isaacs, N. Keating, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 876-877

¹⁵⁴ « Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis », Eds S. Kobayashi, K. A. Jørgensen, Wiley-VCH, Weinheim, (2002)

¹⁵⁵ P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4436-4437

¹⁵⁶ P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4595-4596

¹⁵⁷ a) P. G. Gassman, D. A. Singleton, J. J. Wilwerding, S. P. Chavan, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2182-2184 ; b) V. K. Aggarwal, G. P. Vennal, P. N. Davey, C. Newman, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 2569-2572

¹⁵⁸ T. Akiyama, H. Morita, K. Fuchibe, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13070-13071

liés à l'utilisation de tels acides, ils ont été remplacés par des catalyseurs acides hétérogènes recyclables, comme des zéolithes, des argiles, des alumines et des silices.⁸⁴

Parmi ces catalyseurs acides solides, les zéolithes offrent un réel avantage grâce à leur structure poreuse formant de nombreux nano-espaces, qui favorisent les contacts entre réactifs et sites actifs, souvent en lien avec les propriétés acides. Dans ce cas, les effets de confinement, introduit par Derouane en 1986¹⁰⁵ et dont le paragraphe précédent dresse le détail, peuvent jouer un rôle important en forçant les substrats à réagir.

Les travaux d'Onaka *et al.* sur la réaction entre isoprène et acrylate de méthyle et conduite à -1°C pendant 18h dans de l'hexane en présence d'une silice mésoporeuse riche en aluminium ont permis d'obtenir un ratio en produits **3:4** de 97:3 avec des rendements qui dépendent du solvant (94% dans l'hexane, 73% dans le toluène et 65% dans le dichlorométhane) (Figure 16).^{159,160} Entre-temps, l'étude de cette même réaction à reflux de dichlorométhane en présence de la zéolithe BEA a été menée par Carlson *et al.* et a conduit à une sélectivité de 99% en produit **3**,¹⁶¹ alors qu'elle n'est que de 95% avec AlCl₃.¹⁶² En utilisant d'autres zéolithes, comme la ZSM-5, la MOR ou encore la Y, ils ont obtenu des ratios en régioisomères allant de 4:96 à 0:100, mais associés à de faibles rendements (de 11 à 48%). Néanmoins, aucune relation entre les propriétés physico-chimiques des acides solides et la conversion ou la sélectivité n'a été établie. C'est pour cela que notre travail s'est intéressé à la mise en évidence d'un lien entre la structure de la zéolithe (poreuse et acide), la taille de ses cristaux et l'activité / sélectivité dans cette réaction de Diels-Alder.

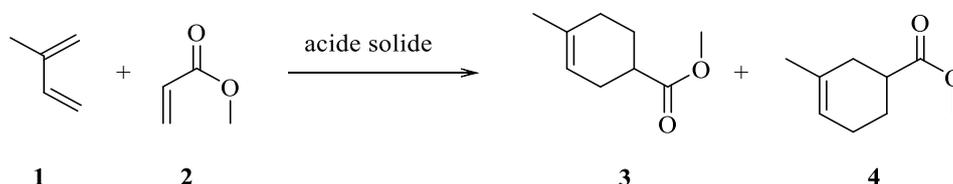


Figure 16 : réaction de Diels-Alder entre isoprène et acrylate de méthyle

¹⁵⁹ M. Onaka, N. Hashimoto, R. Yamasaki, Y. Kitabata, *Chem. Lett.* 31 (2002) 166-167

¹⁶⁰ M. Onaka, N. Hashimoto, Y. Kitabata, R. Yamasaki, *Applied Catalysis A Gen.* 241 (2003) 307-317

¹⁶¹ L. Eklund, A. K. Axelsson, A. Nordahl, R. Carlson, *Acta Chem. Scand.* 47 (1993) 581-591

¹⁶² « Zeolites for Cleaner Technologies », Catalytic Science Series Vol 3, Eds M. Guisnet, J. P. Gilson, Imperial College Press, London (2002)

L'isoprène est employé comme substrat test, car il est dissymétrique et acyclique. Les ratios en régio-isomères sont similaires à ceux obtenus en catalyse avec des acides de Lewis. Les diènes acycliques subissent de plus faibles conversions dans cette réaction en comparaison avec les diènes cycliques.¹⁶¹ Si des acides de Lewis sont utilisés dans cette réaction, alors les rendements chutent généralement au cours du temps car les produits sont décomposés en présence de catalyseurs agressifs, en comparaison avec les zéolithes, pour lesquelles les rendements augmentent au fil du temps. La forme du diénophile et la structure de la zéolithe jouent des rôles déterminants dans l'approche entre le diène et le diénophile : les effets d'encombrement stérique y sont plus prononcés qu'en solution. Une seule zéolithe n'est pas à l'origine de hautes conversions pour tous les diénophiles. Pour cela, il n'est pas toujours possible d'extrapoler les conditions optimales déterminées dans un système réactionnel à un autre système.

Les zéolithes utilisées en catalyse offrent de nombreux avantages, comme par exemple celui d'être recyclables. Pourtant leur activité dépend de plusieurs facteurs :⁸⁸

- de la force acide et de la concentration en groupes hydroxyles,
- du solvant et des effets de diffusion dans les zéolithes,
- de la basicité intrinsèque des réactifs,
- de la réactivité des intermédiaires réactionnels de type « carbocation ».

Au vu de tous ces éléments mis en évidence pour la catalyse, il semble clair que le contrôle de la cristallisation des zéolithes, ainsi que leur modification post-synthèse, pour obtenir des matériaux sur mesure, sont primordiaux. Voilà pourquoi il est intéressant de mieux comprendre et de maîtriser la cristallisation des zéolithes.

1- 4- La croissance cristalline des zéolithes

1- 4- 1- Synthèses de zéolithes : méthodes et éléments constitutifs

1- 4- 1- 1- La croissance cristalline en générale

Le mélange des réactifs pour une synthèse de zéolithe requiert au minimum : une source de silicium, une source d'aluminium, et un agent minéralisant. D'autres réactifs sont ajoutés en fonction de la structure cristalline à obtenir, comme, par exemple, un agent structurant qui peut orienter la croissance. Souvent, la préparation s'effectue dans des conditions hydrothermales, c'est-à-dire que la cristallisation est favorisée par la pression des molécules d'eau à haute température. Différentes étapes opèrent pendant cette synthèse et elles dépendent de la voie de synthèse employée. Bien qu'il existe une multitude d'étapes décrites, la communauté scientifique ne s'accorde toujours pas à trouver une explication unique et précise du principe de cristallisation de la zéolithe, si tant est qu'il soit unique. Certaines études sur la cristallisation permettent cependant d'avoir une idée générale des phénomènes mis en jeu et qui orientent la croissance cristalline vers une structure plutôt que vers une autre.

Les premiers à évoquer les mécanismes de cristallisation ont été Barrer, Baynham, Bultitude et Meier en 1959 :¹⁶³ ils décrivent les SBUs, formés de chaînes de tétraèdres ou de polyèdres, et présents dans le mélange initial. A partir de différentes observations, Flanigen et Breck ont pu mettre en évidence les étapes de cristallisation suivantes, en conditions hydrothermales :¹⁶⁴

1/ La **supersaturation** du mélange réactionnel en précurseurs aluminosilicatés, qui est caractérisée par la différence de potentiel entre la molécule en solution et la molécule au sein du volume cristallin.¹⁶⁵ Le gel amorphe supersaturé comprend des phases liquides et solides, liées par un équilibre de solubilité.¹⁶⁶

2/ La **nucléation** est définie comme une série de procédés dans lesquels les atomes ou molécules se regroupent pour produire de manière irréversible des clusters (ou nucléi critiques) de taille macroscopique. Elle débute par la formation de germes, qui constituent les unités de

¹⁶³ R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.* (1959) 195-208

¹⁶⁴ E. M. Flanigen, D. W. Breck, « 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry », Cleveland (1960) 33

¹⁶⁵ « Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications », Eds J. Cejka, A. Corma, S. Zones, WILEY-VCH, Weinheim 1 (2010)

¹⁶⁶ S. P. Zhdanov, « Molecular Sieve Zeolites I », Eds E. M. Flanigen, L. B. Sand, *ACS Adv. Chem. Ser.* 101 (1971) 20-43

construction des polyèdres (ex : prismes hexagonaux), puis elle entraîne le développement rapide des germes en petits cristaux de même taille par restructuration et incorporation de nutriments ; le gel est alors dissout sous les actions de la chaleur et du milieu en larguant les espèces actives solubles (germes) pour former des cristaux.

3/ La **croissance cristalline** consiste en la polymérisation et dépolymérisation des différentes espèces (Si, Al-O-Si, Al) dont les liaisons sont cassées puis reformées, via des réactions de substitution nucléophile impliquant les ions (OH^- , SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-}).

Plusieurs techniques d'analyses sont utilisées pour suivre ces étapes et définir leurs spécificités. Parmi celles-ci, certaines sont spécifiques au solide. L'AFM permet ainsi l'étude de la croissance cristalline *in situ* et *ex situ* des défauts, qui sont des interruptions non périodiques dans la structure cristalline, et des intercroissances ou extensions. La microscopie SEM et la microscopie confocale peuvent également être utilisées pour étudier le solide. L'étude de la solution peut être réalisée par RMN, spectrométrie de masse, mais aussi par cryo-TEM qui empêche l'oligomérisation pendant la nucléation, au contraire de la RMN-MS. C'est d'ailleurs par des études de spectroscopie Raman, DRX, adsorption et mesures des tailles de particules, que la dissolution des intermédiaires amorphes aluminosilicates a été mise en évidence.¹⁶⁷ Le suivi de la cristallisation en fonction du temps des zéolithes Na-A et Na-X par Breck a permis de mettre en évidence la courbe de cristallisation en S qui décrit une période d'induction, entre la fin de la supersaturation et la première observation de cristaux, suivie par une rapide croissance cristalline.³⁹ Le degré de cristallisation suivi par DRX est alors représenté en fonction du temps (Figure 17).

¹⁶⁷ C. L. Angell, W. H. Flank, « Molecular Sieves II », Ed J. R. Katzer, *ACS Symp. Ser.* 40 (1977) 194-206

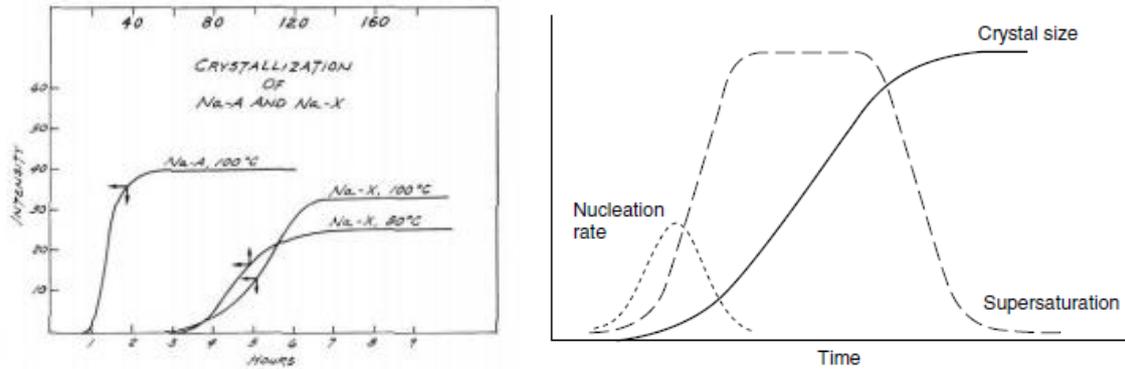


Figure 17 : degré de cristallisation des zéolithes A et X en fonction du temps

Récemment, le groupe de Mintova *et al.* a étudié les suspensions colloïdales ou gels, généralement amorphes, de MFI, LTL, LTA qui contiennent des agglomérats d'aluminosilicates nanoscopiques s'associant et se convertissant en zéolithes.¹⁶⁸ Ils ont suivi la formation du gel, la nucléation et de la croissance de la zéolithe A à température ambiante via HRTEM et ont mis en évidence 3 étapes clés. Ils ont observé que, sans agent structurant, de petits agrégats se forment : des objets sphériques de 5 à 10 nm sont obtenus, alors qu'en présence d'agent structurant, ils ont une taille allant de 40 à 80 nm. Une autre étude des mécanismes de nucléation et de croissance de BEA via la cinétique de cristallisation, la composition chimique du milieu réactionnel, et la caractérisation de la morphologie et de la distribution de taille a prouvé que le mûrissement du gel permet la maîtrise de la sélectivité de nucléation.⁵⁵

Pour obtenir un cristal donné, différentes voies de synthèse sont possibles et varient en fonction de la charpente cristalline ; une petite variation peut ainsi mener à une toute autre structure, on parle alors de **métastabilité** (Figure 18). En général, les zéolithes sont métastables car plusieurs phases de transition sont formées avant que le cristal désiré ne prenne le dessus, et cela offre un faible degré de liberté sur la composition et les conditions pour obtenir une structure pure.¹⁶⁹

¹⁶⁸ S. Mintova, *Science* 283 (1999) 958-960

¹⁶⁹ C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 1-78

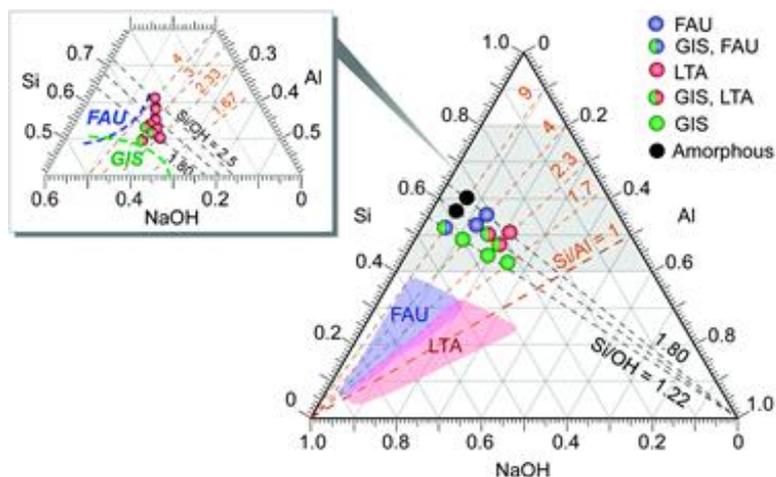


Figure 18 : exemple de métastabilité des zéolithes FAU, GIS et LTA¹⁷⁰

Des modèles théoriques pour comprendre la croissance de la surface cristalline existent. Le plus utilisé est certainement celui de Kossel,¹⁷¹ qui représente cette surface comme un cube dont les couches monoatomiques sont délimitées par des bords, dont les décrochements sont appelés « nœuds ou coins ». Schématiquement, la croissance cristalline qui intervient en fin de processus se déroule en 4 étapes (Figure 19), et est contrôlée par la plus lente :

- 1) transport d'atomes dans la solution (1) et (2) ;
- 2) les atomes se lient à la surface (3) ;
- 3) mouvement des atomes en surface (4) ;
- 4) attachement des atomes aux coins et nœuds (5), (6) et (7) ;

¹⁷⁰ M. T. Conato, M. D. Oleksiak, B. Peter McGrail, R. K. Motkuri, J. D. Rimer, *Chem. Commun.* 51 (2015) 269-272

¹⁷¹ W. Kossel, *Annal. Phys.* 21 (1934) 457-480

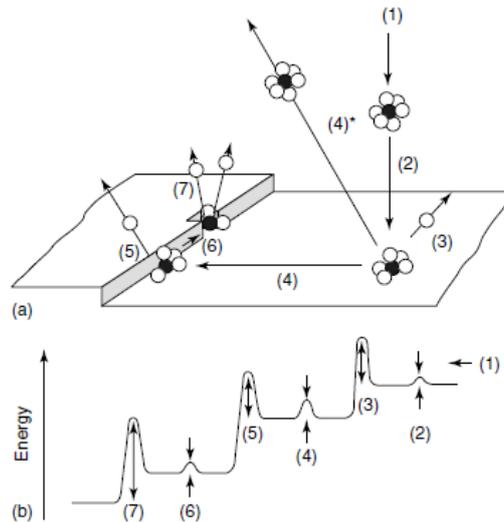


Figure 19 : a) représentation de la croissance cristalline monocouche et ses étapes b) associées à l'énergie nécessaire¹⁷²

Ces prédictions nécessitent un taux de supersaturation relativement élevé, or des structures cristallines sont aussi formées en milieu moins supersaturé.¹⁷³ Un autre modèle est alors proposé pour justifier cette observation : la nucléation opère en deux dimensions et en spirale grâce aux dislocations générées en surface du cristal.¹⁷⁴ Des surfaces rugueuses, via une croissance adhésive, ou des surfaces lisses, via une croissance multicouche ou en spirale,¹⁷⁵ sont alors obtenues à l'interface.

Pour résumer, plusieurs hypothèses de mécanismes de cristallisation ont été proposées (Figure 20) et consistent généralement en l'assemblage d'unités primaires par agrégation, puis par nucléation.¹⁷⁶ Et même si la cristallisation est un phénomène homogène, les étapes la précédant sont, elles, hétérogènes, car l'agrégation initiale de clusters intervient en dehors de la solution.

¹⁷² D. Elwell, H. J. Scheel, « Crystal Growth from High-temperature Solutions », Academic Press, New York (1975) ; b) A. C. Lasaga, « Kinetic Theory in the Earth Sciences », Princeton University Press, Princeton, (1998) 811

¹⁷³ M. Volmer, W. Schultz, *J. Phys. Chem.* 156 (1931) 1-22

¹⁷⁴ F.C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* 5 (1949) 48-54

¹⁷⁵ D. Aquilano, S. Veessler, J. P. Astier, L. Pastero, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 541-550

¹⁷⁶ P.-P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, B. U. Komanschek, L. W. Beck, P. Wagner, M. E. Davis, R. A. van Santen, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 2083-2088

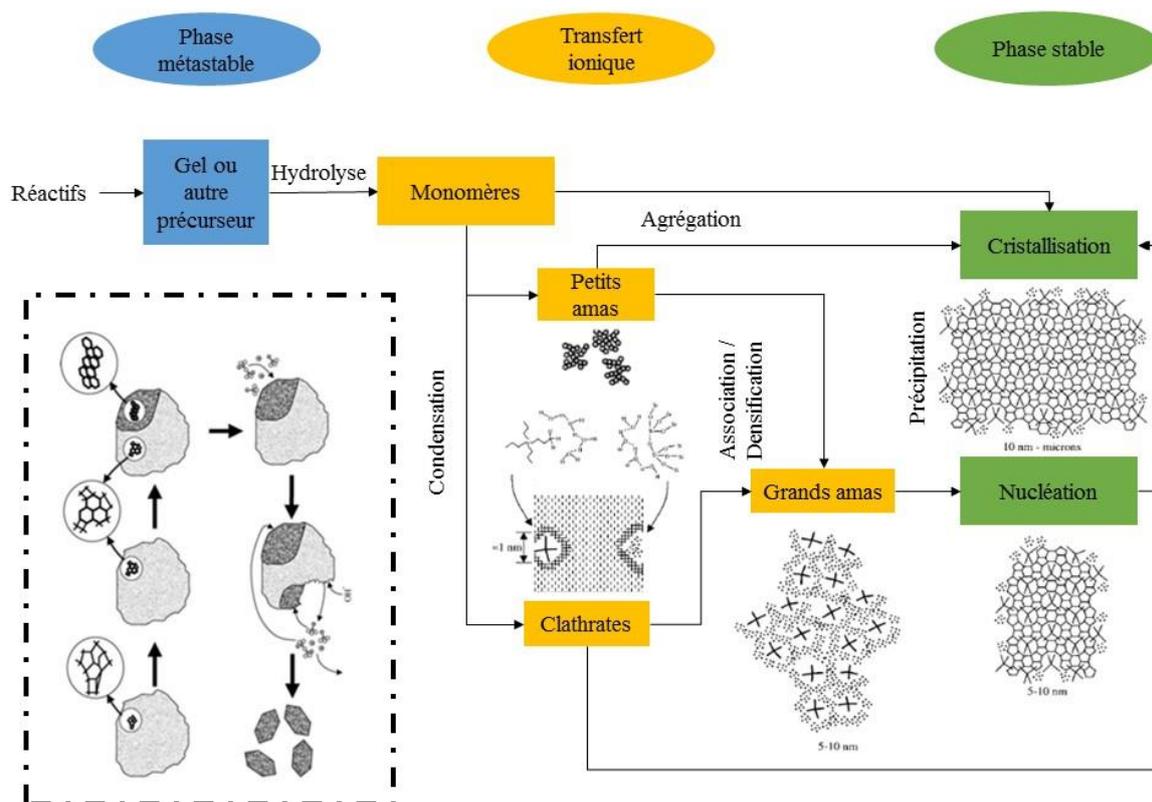


Figure 20 : cristallisation schématique d'une zéolithe (inspirée de^{169,177})

En étudiant la cristallisation de ZSM-5, un phénomène de **clathration** du cation organique hydrophobe par la solution environnante est observé, et cela de façon analogue à la formation de clathrates cristallins de sels alkylammonium aqueux.¹⁷⁸ Dans un premier temps, les silicates s'assemblent à la place des liaisons hydrogènes de la maille et encerclent les molécules hydrophobes hôtes. Suivant ce schéma, l'effet hydrophobe et l'isomorphisme entre eau et structure silicate conduisent à la formation de clathrates d'eau autour des templates. Ensuite, les unités se connectent au hasard par clivage et recombinaison des liaisons siloxanes par le biais des OH. La nucléation survient progressivement par agrégation de ces structures cristallines finales. La formation de la structure hybride inorganique-organique est initiée par le chevauchement de leurs sphères d'hydratation hydrophobes respectives. Les interactions

¹⁷⁷ a) E. N. Coker, J. C. Jasen, J. A. Martens, P. A. Jacobs, F. DiRenzo, F. Fajula, A. Sacco, *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998) 119-136 ; b) H. Dokter, H. F. van Garderen, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, W. Bras, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.* 34 (1995) 73-75

¹⁷⁸ C. D. Chang, A. T. Bell, *Catal. Lett.* 8 (1991) 305-316

entre les espèces silicates et organiques, guidées par des forces hydrophobiques, entraînent la stabilisation de structures spécifiques, les nanoblocs (Figure 21),¹⁷⁹ ainsi que l'assemblage d'unités silicates pour former des germes. Certains événements intervenant dans des conditions particulières, comme une 2^{ème} nucléation ou un relargage de germes hétérogènes à partir du gel durant la nucléation démontrent la complexité du procédé. Des études *in situ*, par des techniques de diffusion dynamiques et statiques de la lumière, ont prouvé qu'une période d'induction était nécessaire aux germes pour atteindre une forme et une taille finale, avant de suivre le processus de croissance cristalline linéaire.¹⁸⁰ Quant à la croissance cristalline, elle intervient via la diffusion des mêmes espèces à la surface des cristallites pour permettre une croissance couche par couche. Le cristal est alors fractionné en plusieurs zones, ce qui est corrélé par les changements de composition de la solution pendant la cristallisation.

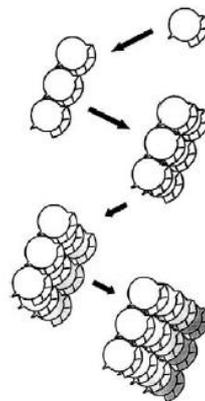


Figure 21 : formation des nanoblocs par agrégation de trimères¹⁶⁹

1- 4- 1- 2- Un cas particulier : la zéolithe ZSM-5

Le développement de la zéolithe ZSM-5 a été très largement décrit, car c'est la zéolithe qui offre la plus large gamme en termes de réactifs et de voies de synthèse. Il s'agit aussi de la structure que nous avons principalement étudiée au cours de ce travail de thèse. Cependant, les

¹⁷⁹ J. Ciric, *Colloid Interface Sci.* 28 (1968) 315-324

¹⁸⁰ T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers, R. W. Thompson, *Zeolites* 14 (1994) 162-168

détails spécifiques mis en évidence lui sont propres et donc, non directement extensibles aux autres zéolithes.

ZSM-5 est synthétisée par voie hydrothermale et nécessite une source de silicium, une d'aluminium, un agent minéralisant (OH^- ou F^-) et un agent structurant. Le procédé de croissance cristalline est complexe, car de nombreuses espèces se retrouvent en solution et coexistent dans une phase amorphe. Ce procédé, comme pour de nombreuses autres zéolithes, fait appel à plusieurs étapes de polymérisation-dépolymérisation qui rendent la synthèse sensible à des effets physiques aussi simples que le type d'agitation utilisé, le vieillissement du gel ou même l'ordre d'addition des réactifs. Ces étapes comprennent : la nucléation - étape limitante - la cristallisation et la dissolution de phases métastables. La conversion du gel ou de la solution en cristaux est rapide une fois que la cristallisation est lancée. Tezak a d'ailleurs suggéré que le procédé de synthèse de ZSM-5, tout comme les zéolithes en général, peut se scinder en 4 différents sous-systèmes.¹⁸¹ Flanigen a ensuite détaillé ce concept,¹⁸² en précisant que la morphologie des réactifs ainsi que leur composition chimique sont des paramètres clés influençant la cristallisation.

Deux hypothèses sur le milieu réactionnel de ZSM-5 se dégagent pour sa synthèse :¹⁶⁹

1- le mélange de réactifs riches en aluminium et de silice polymérique entraîne la formation d'un petit nombre de germes qui grandissent et sont transportés dans la solution : réaction en phase liquide.

2- un haut SAR et la présence de silicate monomérique font que les germes sont rapidement convertis en microcristaux au sein de l'hydrogel : transformation en phase solide de l'hydrogel.

Des études du mélange réactionnel et des différents réactifs ont mis en évidence des phénomènes propres à chacun :

- **L'agent structurant et le cation alcalin**

L'agent structurant n'entre pas dans la composition de la zéolithe, il sert seulement à guider la croissance des cristaux.¹⁸³ En fin de synthèse, il est retiré par calcination à haute température ou extrait par un solvant. La synthèse de la zéolithe ZSM-5 est possible sans

¹⁸¹ B. Tezak, *Disc. Faraday Soc.* 42 (1966) 175-186

¹⁸² E. M. Flanigen, *ACS Adv. Chem. Ser.* 121 (1973) 119-139

¹⁸³ M. Maldonado, M. D. Oleksiak, S. Chinta, J. D. Rimer, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 2641-2652

matière organique mais la structure obtenue est instable car elle contient un excès de sodium.¹⁸⁴ Plusieurs études ont été menées sans OSDA pour tenter de comprendre l'influence du cation alcalin sur la croissance cristalline,¹⁸⁵ le couple Na^+ / K^+ serait un des rares à être efficace pour les réactions de polymérisation/dépolymérisation des silicates, utiles à la synthèse.¹⁸⁶ Les travaux de Mintova *et al.*¹⁸⁷ ont établi le lien entre la géométrie et la charge de TPA et leur capacité à diriger et même augmenter la croissance cristalline. Les concentrations en TPA et OH^- affectent la morphologie des cristaux. En effet, les cristallites ont tendance à être larges à de faibles teneurs, car moins de germes sont formés et peuvent donc croître avec plus de liberté, et jouent sur un effet de densité. En faisant varier l'alcalinité de la solution, des cristaux différents sont obtenus : à haute alcalinité, ce sont des cristaux cubiques avec des défauts qui sont formés alors qu'à faible alcalinité, ce sont des cristaux prismatiques avec des intercroissances et dont les surfaces ont des défauts.¹⁸⁸

En conclusion, la présence de TPA augmente les possibilités de varier la composition du gel initial afin d'obtenir la zéolithe ZSM-5. Des corrélations ont d'ailleurs été établies entre les aptitudes des molécules « propylaminées » à orienter une formation structurale et leur moment dipolaire, leur potentiel d'ionisation et leurs caractéristiques géométriques. Les molécules avec le plus grand moment dipolaire engendrent une plus courte période d'induction.¹⁸⁷ La structure TPA est la plus adaptée pour obtenir la zéolithe ZSM-5. Il est vrai que d'autres molécules organiques, telles que des amines, sont aussi employées pour structurer MFI, mais elles ont le désavantage de n'offrir qu'une faible gamme de composition en autres composants, à l'inverse de TPA. Il apparaît que TPA contrôle toujours la nucléation mais que la croissance cristalline est modifiée en présence de cations inorganiques, et ces modifications proviennent sûrement d'effets électrostatiques liés à la charge de surface.

- L'agent minéralisant

¹⁸⁴ V. P. Shiralkar, A. Clearfield, *Zeolites* 9 (1989) 363-370

¹⁸⁵ a) R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Pellegrino, *Zeolites* 7 (1987) 549-553 ; b) A. Erdem, L. B. Sand, *J. Catal.* 60 (1979) 241-256 ; c) B. M. Lowe, J. R. D. Nee, J. L. Casci, *Zeolites* 14 (1994) 610-619 ; d) F. J. Cachado, C. M. Lopez, M. A. Centeno, C. Urbina, *Applied Catalysis A Gen.* 181 (1999) 29-38 e) F. Crea, R. Aiello, A. Nastro, J. B. Nagy, *Zeolites* 11 (1991) 521-527

¹⁸⁶ M. M. Helmkamp, M. E. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 25 (1995) 161-192

¹⁸⁷ S. Mintova, V. Valtchew, I. Kanev, *Zeolites* 13 (1993) 102-106

¹⁸⁸ C. Janssens, P. J. Grobet, R. A. Schoonheydt, J. C. Jansen, *Zeolites* 11 (1991) 184-191

Généralement, l'anion alcalin hydroxyle joue le rôle d'agent minéralisant, c'est-à-dire qu'il permet aux sources précurseurs d'aluminium et de silicium, ajoutées en début de synthèse, de se dissoudre dans le mélange réactionnel et de permettre leur transfert au travers de la solution. F^- joue le même rôle d'agent minéralisant qu' OH^- en milieu alcalin, avec la particularité de former de plus larges cristaux.^{189,190,191} Il existe un intervalle de concentration en agent minéralisant (OH^- ou F^-) optimal qui permet de conserver un bon équilibre entre croissance et dissolution.

- L'aluminium et le silicium

La composition chimique d'un échantillon de ZSM-5, et notamment la distribution spatiale de l'aluminium, a été étudiée par analyse électronique par microsonde et a prouvé que l'aluminium se concentre initialement en périphérie des cristaux contenant TPA,¹⁹² pour ensuite, au cours de la synthèse, se répartir dans le cristal. A contrario, les synthèses totalement inorganiques confèrent des profils en aluminium homogènes aux cristaux obtenus.¹⁹³ Cela démontre que TPA aiderait initialement à incorporer les espèces silicées, alors que, sans agent structurant, les espèces aluminosilicates seraient incorporées de façon régulière durant la croissance cristalline. Par ailleurs, la taille des cristaux augmente si le ratio agent structurant/silicium ou si le SAR augmentent.¹⁹⁴

Certains travaux ont prouvé que la zéolithe ZSM-5 cristalliserait suivant le mode de la silicalite, c'est-à-dire qu'elle ne posséderait que du silicium, puis, l'aluminium serait intégré au réseau cristallin via la dissolution des agrégats cristallins primaires.¹⁹⁵ Cependant, la répartition du silicium et de l'aluminium est différente d'une zéolithe à une autre, et quatre profils de répartition de l'aluminium existent pour ZSM-5, en fonction des conditions de synthèse :¹⁹⁶

¹⁸⁹ E. M. Flanigen, R. L. Patton, U.S. Patent 4,073,865 (1978)

¹⁹⁰ J. L. Guth, H. Kessler, J. M. Higel, J. M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chezeau, R. Wey, « Zeolite Synthesis », In ACS Symp. Ser., Washington DC, p 176 (1989)

¹⁹¹ J. L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, N. Brunard, J. F. Joly, D. Espinat, *Zeolites* 12 (1992) 929-935

¹⁹² R. von Ballmoos, W. M. Meier, *Nature* 289 (1981) 782-783

¹⁹³ R. Althoff, B. Schulz-Dobrick, F. Schüth, K. Unger, *Micropor. Mater.* 1 (1993) 207-218

¹⁹⁴ a) F. J. van der Gaag, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Appl. Catal.* 17 (1985) 261-271 ; b) H. Nakamoto, H. Takahashi, *Chem. Lett.* (1981) 1739-1742

¹⁹⁵ M. Padovan, G. Leofanti, M. Solari, E. Moretti, *Zeolites* 4 (1984) 295-299

¹⁹⁶ D. T. Hayhurst, A. Nastro, R. Aiello, F. Crea, G. Giordano, *Zeolites* 8 (1988) 416-422

- un **gradient de distribution**, démontré par Ballmoos et Meier via l'étude de larges cristaux par microscopie qui révèle que le cœur du cristal contient 10 fois plus d'aluminium que les parties extérieures dans les directions longitudinale et latérale.¹⁹² Par un mécanisme de phases en solution, tous les aluminiums sont piégés dans le gel et les cristaux de ZSM-5 sans aluminium nucléent ; la quantité en silicium diminue quand le gel se dissout et de plus en plus d'aluminium s'incorpore dans le cristal ;

- un **gradient de distribution**, cette fois-ci à partir de la nucléation du gel qui favorise l'enrichissement en aluminium des bords du cristal ;

- un **enrichissement du cœur du cristal**, par croissance épitaxiale à partir de cristaux riches en aluminium de surface. Le mécanisme dans ce cas-ci s'appuie sur un gel réactionnel ;

- une **distribution homogène** au sein du cristal. Les larges cristaux à répartition homogène de l'aluminium sont difficilement formés car les conditions de synthèse leur sont défavorables ;¹⁹⁷

Quand on sait que la force acide et la stabilité thermique et hydrothermale des zéolithes sont influencées par la localisation des atomes d'aluminium, le contrôle de leur distribution représente un défi majeur. En effet, en catalyse, on remarque que le volume cristallin n'est pas totalement utilisé car les régions proches de la surface des cristallites ont une distribution non homogène en sites actifs, mais aussi parce que la cinétique est contrôlée par la diffusion.¹⁹⁸ L'activité catalytique est autant influencée par la distribution de l'aluminium dans le cristal que par la topologie de la structure et par la présence de défauts.

Cependant, d'autres paramètres influencent aussi la cristallisation. Une hausse de la température permet de diminuer le temps de nucléation, d'augmenter le taux de cristallisation et de diminuer la densité du nombre de germes. Des effets plus subtiles sont également notables, notamment l'altération de la morphologie liée aux différentes énergies d'activation des faces du cristal. L'addition de germes permet d'influencer la nucléation car les petits germes (nanométriques) agissent comme des sites de nucléation. La nucléation est un procédé continu, elle se poursuit indéfiniment si les cristaux formés sont retirés du mélange réactionnel. La dilution a, elle, un faible impact sur la croissance cristalline même si le temps d'induction est

¹⁹⁷ P. A. Jacobs, J. A. Martens, « Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites », Elsevier, Amsterdam (1987)

¹⁹⁸ F. Fajula, « Zeolite synthesis and crystal tailoring in Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves », Eds D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich, *Series B: Physics*, New-York London, 222 (1990) 53-67

augmenté, parallèlement au temps de vieillissement, au nombre de germes, et, par conséquent, au taux de croissance. Le pH du milieu réactionnel et le temps de synthèse sont aussi deux paramètres influençant la cristallisation.¹⁹⁹

La Figure 22 dresse le résumé des facteurs de synthèse dont les impacts sont les plus forts sur la cristallisation de ZSM-5.



Figure 22 : facteurs influençant la cristallisation de la zéolithe ZSM-5¹⁹⁷

La taille des cristaux de ZSM-5 est contrôlée par la **nucléation** et la **croissance cristalline** et les deux paramètres aux influences les plus drastiques sont :

- La nature des cations inorganiques ;

¹⁹⁹ J. Arichi, B. Louis *Crystal Growth & Design* 8 (2008) 3999-4005

- L'alcalinité de l'hydrogel qui a un effet cinétique,²⁰⁰ et qui contrôle la nucléation. L'alcalinité n'est pas définie seulement par le ratio OH/SiO₂, elle dépend aussi de la dilution totale, de la nature et la composition de l'alcalin, et du degré de polymérisation de l'élément silicé.

Les structures cristallines de ZSM-5 sont très variées, elles vont du large cristal (0,5mm) aux nanocristaux (~100nm). Les grands cristaux ont permis des avancées considérables pour la compréhension de la structure cristalline, et notamment en localisant les ions TPA aux intersections des canaux. Les nanocristaux, quant à eux, ont révolutionné les procédures de fabrication de membranes zéolithiques. Une haute alcalinité du mélange de synthèse entraîne la formation de petits cristaux, l'augmentation du degré de supersaturation ainsi que la dissolution, mais aussi l'augmentation du taux de croissance. Une nucléation rapide combinée à une rapide cristallisation conduit à de petits cristaux, et inversement. Aussi, en amont de la cristallisation, pré-vieillir le gel à faible température permet de diminuer la taille des cristaux formés, car la croissance cristalline est ralentie, ce qui permet aux germes « viables » de se former. En conclusion, la taille, la composition et l'homogénéité du cristal dépendent des conditions de synthèse ainsi que du jeu compétitif entre les cinétiques de nucléation et de cristallisation. Donc le contrôle de la pureté cristalline est nécessaire pour gérer ces paramètres qui affectent la sorption et l'activité catalytique.²⁰¹

Pour conclure plus généralement sur la croissance cristalline des zéolithes, plusieurs éléments ont la possibilité de l'influencer, et donc d'orienter ses propriétés physico-chimiques. Parmi la liste non exhaustive de ces différents paramètres influençant l'état final des zéolithes, nous retrouvons essentiellement :

- la composition de l'hydrogel initial et ses teneurs en silicium et aluminium,
- le pH de la solution par effet de l'agent minéralisateur, la plupart des synthèses se déroulant à pH alcalin et certaines à pH neutre,
- la température et le temps de synthèse,
- mais aussi l'ajout d'un agent structurant ou de germes.

²⁰⁰ R. M. Barrer, « Hydrothermal Chemistry of Zeolites », Academic Press, London (1976)

²⁰¹ a) P. Ratnasamy, G. P. Babu, A. J. Chandwadkar, S. B. Kulkarni, *Zeolites* 6 (1986) 98-100 ; b) C. Herrmann, J. Haas, F. Fetting, *Appl. Catal.* 35 (1987) 299-310 ; c) P. Chutoransky, F. G. Dwyer, « Molecular Sieves », *Adv. Chem. Chap.* 49 (1973) 540-552

L'existence d'un seul schéma pour la croissance cristalline est improbable car il existe une infinité de voies de cristallisation et de structures.

1- 4- 2- Les agents structurants additionnels

Lors de la synthèse de zéolithes, un agent structurant peut se révéler nécessaire pour aider à la bonne construction de la charpente d'un cristal donné. Certaines zéolithes, telles que LTA et FAU, n'ont besoin que de soude pour se structurer, d'autres au contraire, requièrent des molécules plus complexes pour se structurer. En effet, la MFI (ZSM-5) et la BEA peuvent nécessiter un surfactant, un tétra alkyl ammonium, pour croître selon leur maille élémentaire, unique en fonction du cristal considéré. Récemment, le groupe de Morris s'est concentré sur l'utilisation de liquides ioniques pour obtenir de nouvelles structures de zéolithes.²⁰² D'autres groupes essaient de reproduire des structures poreuses à l'échelle macroscopique par biomimétisme en utilisant des structures organiques.^{203,204,205} D'autres encore utilisent des structures riches en silicium pour faire croître des zéolithes à leur surface.^{206,207,208} C'est d'ailleurs le cas de la kaolinite qui est utilisée pour la synthèse de FAU et LTA.²⁰⁹ Par ailleurs, des composés hétéroclites sont aussi utilisés comme agents structurants, voire même comme co-agents structurants, comme par exemple le polystyrène,²¹⁰ ou les nanotubes de carbone.²¹¹

²⁰² a) E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. M. Morris, *Nature* 430 (2004) 1012-1016 ; b) R. M. Morris, *Angew. Chem.* 120 (2008) 450-452 ; c) R. E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 442-444

²⁰³ S. Mintova, V. Valtchev, *Zeolites* 16 (1996) 31-34

²⁰⁴ D. Vu, M. Marquez, G. Larsen, *Micropor. Mesopor. Mater.* 55 (2002) 93-101

²⁰⁵ V. Valtchev, M. Smaïhi, A.-C. Faust, L. Vidal, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 2782-2785

²⁰⁶ J.-J. F. Saceda, R. L. de Leon, *Quim. Nova* 34 (2011) 1394-1397

²⁰⁷ D. A. Fungaro, T. V. S. Reis, M. A. Logli, N. A. Oliveira, *Adv. Mater. Res.* 383-390 (2012) 4038-4042

²⁰⁸ C. W. Purnomo, C. Salim, H. Hinode, *Micropor. Mesopor. Mater.* 162 (2012) 6-13

²⁰⁹ P. Sidheswaran, A. N. Bhat, *Clay Research* 15A (1996) 20-25 ; b) V. Sanhueza, U. Kelm, R. Cid, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 358-363

²¹⁰ B. T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4308-4309

²¹¹ I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C. J. H. Jacobsen, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4416-4418

Notre travail s'est orienté vers l'étude de l'ajout d'un co-agent structurant. Deux éléments distincts ont été choisis, la bagasse de canne à sucre et les diatomées, dont les effets sont assez différents, compte-tenu de leur nature. En effet, les diatomées apportent du silicium pouvant servir à constituer la charpente zéolithique, alors que la bagasse (ou ses composantes) interagit au niveau moléculaire au sein du mélange réactionnel.

1- 4- 2- 1- La bagasse de canne à sucre comme co-agent structurant

La bagasse, sous-produit de la culture de la canne à sucre, est le résidu fibreux de l'industrie sucrière. En effet, la canne, après qu'elle ait été pressée et concassée de manière à extraire un maximum de sucre, se retrouve sous la forme de bagasse (Figure 23). En réponse à un programme gouvernemental brésilien, qui souhaitait augmenter la production d'éthanol (biocarburant) à partir de canne à sucre, 160 millions de tonnes de bagasse ont été générées en 2008.²¹² Son rôle économique n'est pas négligeable, d'où l'importance de valoriser ce résidu autrement qu'énergétiquement.²¹³ L'industrie papetière l'a bien compris, et elle représente à elle seule 10% de l'utilisation de ce résidu.²¹⁴



Figure 23 : la canne à sucre puis la bagasse de canne à sucre

²¹² <http://ibge.gov.br/home/statistica/indicadores/agropecuaria>

²¹³ <https://www.lenergieenquestions.fr/quand-la-canne-a-sucre-produit-de-lelectricite/>

²¹⁴ a) J. C. Meza, J.-C. Sigoillot, A. Lomascolo, D. Navarro, R. Auria, *J. Agricultural Food Chemistry* 54 (2006) 3852-3858 ; b) J. C. Meza, A. Lomascolo, L. Casalot, J.-C. Sigoillot, R. Auria, *Process Biochemistry* 40 (2005) 3365-3371

En fonction de la technique employée pour extraire le sucre de la canne, la composition de la bagasse résultante est amenée à varier. En effet, la bagasse, comme tous les végétaux qui peuvent constituer la biomasse, possède trois éléments moléculaires majeurs (Figure 24) :

- la lignine, qui n'est autre qu'un polymère de trois molécules polyphénoliques,
- la cellulose, polymère rigide de glucose,
- l'hémicellulose, polymère principalement constitué de cinq oses (xylose, mannose, glucose, galactose et arabinose).

Le ratio typique de la bagasse de canne à sucre en (cellulose : hémicellulose : lignine) est 40:35:15.²¹⁵ La répartition pour celle que nous avons utilisée lors de ce travail, fournie par Petrobras, est un peu plus faible en lignine (40:35:7),²¹⁶ et les composés non représentés dans ce ratio sont, entre autres, l'eau, les protéines, les graisses, et des composés inorganiques. Différents traitements chimiques de la bagasse sont envisageables, comme par exemple l'hydrolyse acide ou basique qui libère la lignine et dépolymérise les polysaccharides.^{217,218} L'optimisation d'un tel traitement permet la synthèse de bio-carburants de seconde génération, avec des rendements compétitifs, très utiles en pétrochimie.

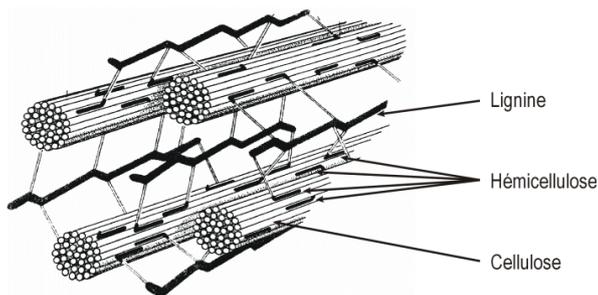


Figure 24 : composition de la biomasse en général

²¹⁵ J. A. Cunha, M. M. Pereira, L. M. M. Valente, P. R. de la Piscina, N. Homs, M. R. L. Santos, *Biomass & Bioenergy* 35 (2011) 2106-2116

²¹⁶ N. Batalha, A. V. da Silva, M. O. de Souza, B. M. C. da Costa, E. S. Gomes, T. C. Silva, T. G. Barros, M. L. A. Gonçalves, E. B. Caramao, L. R. M. dos Santos, M. B. B. Almeida, R. O. M. A. de Souza, Y. L. Lam, N. M. F. Carvalho, L. S. M. Miranda, M. M. Pereira, *ChemSusChem* 7 (2014) 1627-1636

²¹⁷ J. X. Sun, X. F. Sun, H. Zhao, R. C. Sun, *Polym. Degrad. Stab.* 84 (2004) 331-339

²¹⁸ J. X. Sun, X. F. Sun, R. C. Sun, P. Fowler, M. S. Baird, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 6719-6725

L'industrie chimique valorise, elle aussi, à sa manière, la bagasse de canne à sucre. Cela se traduit par la conversion de la bagasse en bio-huile à faible température ou via un procédé de cétylisation,^{215,216} mais également par la synthèse d'une seconde génération de bioéthanol via saccharification et fermentation à l'aide d'enzymes,²¹⁹ ou bien par la production de glucides fermentescibles après pré-traitement.²²⁰

De manière générale, la littérature fait peu cas de l'utilisation de la bagasse de canne à sucre pour la synthèse de zéolithes. Plus globalement, la biomasse sert plutôt de source de silicium, comme pour la synthèse de FAU, à partir d'écorce de riz,²⁰⁶ ou même de FAU et LTA, à partir de cendres de la bagasse de canne à sucre.²⁰⁸ Cependant, certaines biomasses aident à l'organisation structurale de la zéolithe, c'est le cas de la cellulose qui permet d'obtenir les structures FAU et LTL,²⁰⁴ mais encore des fibres végétales sur lesquelles croissent la zéolithe LTA,²⁰³ ou même les feuilles d'*Equisetum arvense* sur lesquelles la ZSM-5 cristallise car elles sont aussi très riches en silicium (Figure 25).²⁰⁵

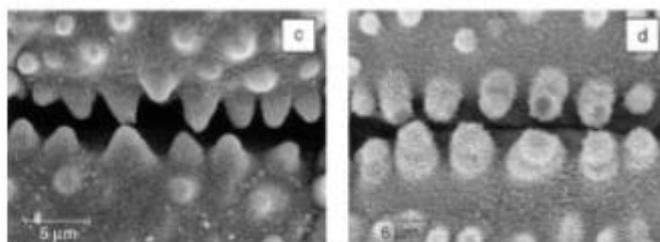


Figure 25 : images MEB de la cristallisation de ZSM-5 sur *Equisetum arvense*²⁰⁵

Des travaux préliminaires dans notre équipe ont permis de mettre en évidence que l'utilisation de bagasse de canne à sucre, en tant qu'agent structurant sacrificiel supplémentaire, dans la synthèse d'une zéolithe ZSM-5, permettait de conférer une morphologie très singulière aux cristaux, en effet, des nano-cristaux rectangulaires, comme des « frites », et dont la taille

²¹⁹ S. K. Wahono, C. Darsih, V. T. Rosyida, R. Maryana, D. Pratiwi, *Energy Procedia* 47 (2014) 268-272

²²⁰ a) R. Velmurugan, K. Muthukumar, *Bioresource Technology* 112 (2012) 293-299 ; b) D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8075-8098

est comprise entre 50 et 100 nm, sont obtenus (Figure 26).²²¹ Par ailleurs, l'assemblage de ces cristaux introduit une nouvelle dimension poreuse au sein de la zéolithe ZSM-5. Et, leur arrangement crée de la mésoporosité intercristalline.

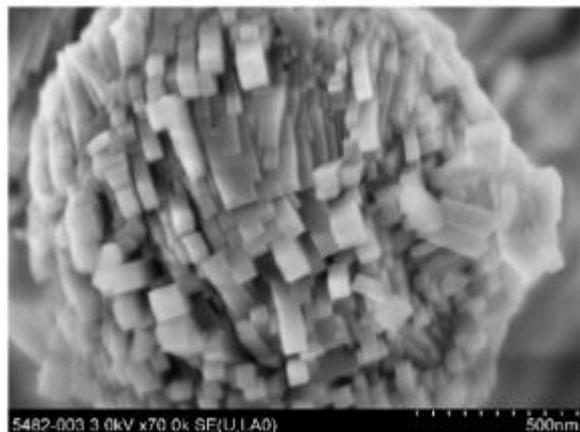


Figure 26 : image MEB des nano-cristaux de ZSM-5

1- 4- 2- 2- Les diatomées comme support silicique

A l'état naturel, les diatomées sont des algues planctoniques eucaryotes de la famille des spermatophytes, capables de photosynthèse par la présence de chlorophylle. Les algues sont généralement réparties en huit groupes : les cyanophytes, les euglénophytes, les pyrrophytes, les chrysophytes, les chlorophytes ou algues vertes, les phéophytes ou algues brunes et aussi les rhodophytes ou algues rouges et bien sûr, les diatomées.²²² A l'heure actuelle, on ne dénombre pas moins de 70 000 structures différentes de diatomées.²²³ Ces organismes ont la particularité d'être des algues dont le corps est protégé par une enveloppe silicique, semblable à un étui, et qui prend les formes les plus incroyables en fonction de l'espèce à laquelle elle appartient (Figure 27). La paroi cellulaire de la diatomée contient de la silice ainsi que des matières organiques (glycoprotéines et carbohydrates) qui peuvent être retirées par traitement

²²¹ F. Ocampo, J. A. Cunha, M. R. de Lima Santos, J. P. Tessonnier, M. M. Pereira, B. Louis, *Applied Catalysis A: Gen.* 390 (2010) 102-109

²²² « Encyclopédie Tout l'Univers », édition Hachette, vol 2, (1994) 276-279

²²³ M. W. Anderson, S. M. Holmes, N. Hanif, C. S. Cundy, *Angew. Chem.* 39 (2000) 2707-2710

acide, qui a l'avantage de ne laisser qu'une silice quasiment pure (80 à 90%),²²⁴ car quelques traces d'aluminium, de fer, d'alcalins et des terres rares sont aussi retrouvés.²²⁵ Les diatomées sont quasiment omniprésentes dans tous les habitats aquatiques de la planète, aussi bien en mer qu'en eaux douces, et sont les majoritaires contributeurs de la captation du CO₂.²²⁶ Par ailleurs, par une légère altération hydrothermale de leur structure, les diatomées sont aussi capables de dépolluer les eaux de certains ions.²²⁷

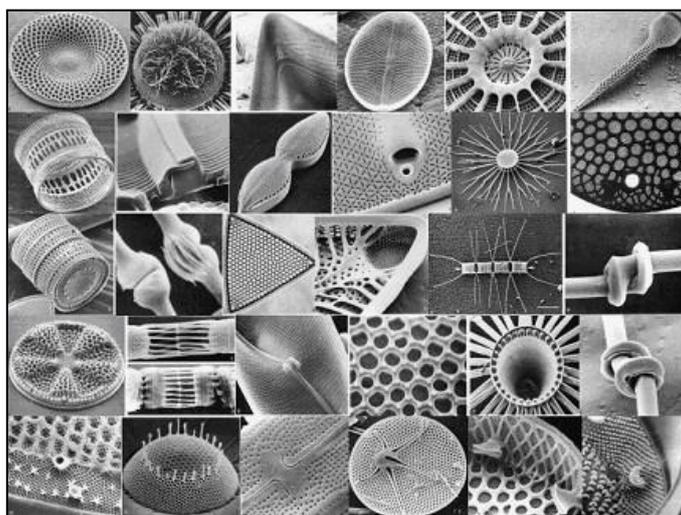


Figure 27 : quelques structures siliciques de restes de diatomées

La structure silicique qui compose le squelette des diatomées possède la propriété d'être poreuse et organisée géométriquement de façon hiérarchisée, c'est-à-dire du micromètre au nanomètre dans les trois dimensions (Figure 28). Le fait de faire croître des cristaux de zéolithes en surface d'une diatomée par traitement hydrothermal permet d'introduire une porosité hiérarchisée, caractérisée par la cohabitation de pores macroscopiques de la structure silicique de la diatomée, conservés en fin de synthèse, et des micropores de la zéolithe.²²⁸ Par une

²²⁴ M. Hildebrand, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 256-266

²²⁵ V. Sanhueza, U. Kelm, R. Cid, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 485-488

²²⁶ M. Sumper, E. Brunner, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 17-26

²²⁷ European Mineralogical Conference « Hydrothermal alteration of diatomite for removal of aqueous Cu²⁺, Pd²⁺ and Zn²⁺ » (2012)

²²⁸ Y. Jia, W. Han, G. Xiong, W. Yang, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2400-2403

approche biomimétique, l'utilisation de l'exosquelette de diatomées, ordonné tri-dimensionnellement, est donc utile pour la synthèse contrôlée de matériaux hiérarchisés.²²⁹

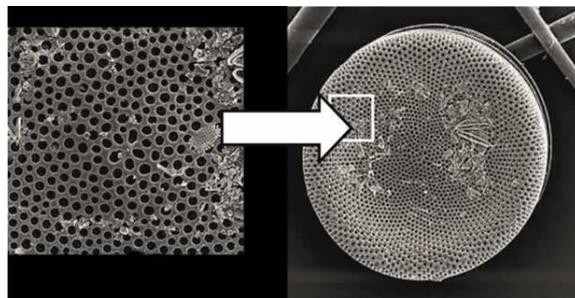


Figure 28 : les diatomées, une structure poreuse hiérarchisée²³⁰

Les quelques avantages, néanmoins importants, de l'utilisation de diatomées pour la synthèse de zéolithes sont : sa structure intrinsèque macroporeuse, son accessibilité et son prix dérisoire. Il existe différentes synthèses permettant de faire croître une zéolithe en surface de diatomées, comme par exemple, la méthode de transport en phase vapeur.²³¹ La synthèse de la zéolithe MOR par voie hydrothermale en utilisant des diatomées a déjà été reportée,²²⁵ ainsi que celle de la zéolithe LTA à partir d'argiles de diatomées, lessivées par la soude, et calcinées,²³² et aussi celle d'une ZSM-5 macroporeuse.²³³ Pour greffer des zéolithes aux diatomées, il est aussi possible d'utiliser des germes cristallins. Par ce procédé, la nucléation est favorisée grâce à son mécanisme d'initiation qui forme de petits fragments qui agissent comme des sites de nucléation.³⁶ De façon générale, les germes grandissent de manière à former une nouvelle population de cristaux qui ne sont pas un agrandissement des germes cristallins

²²⁹ D. Losic, J. G. Mitchell, R. Lal, N. H. Voelcker, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2439-2446

²³⁰ <http://www.erebservice.ch/page42.html>

²³¹ Y. Wang, Y. Tang, A. Dong, X. Wang, N. Ren, Z. Gao, *J. Chem. Mater.* 12 (2002) 1812-1818

²³² B. Ghosh, D. C. Agrawal, S. Bhatia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 2107-2110

²³³ I. Satoyuki, K. Shin, N. Seiji, Patent JP02311600 (1994)

de départ.²³⁴ L'utilisation de germes permet également de ne pas avoir à utiliser d'agent structurant.^{235,236}

Pour conclure, des éléments structurants riches en silicium peuvent être joints au milieu de synthèse de départ afin d'orienter et/ou favoriser la synthèse. De manière générale, on observe que l'ajout d'une source externe, riche en silicium et structurée intrinsèquement, diminue la quantité en réactifs de départ et permet d'obtenir un matériau à porosité hiérarchisée. Le co-agent structurant, issu de la biomasse permet, quant à lui, d'orienter la cristallisation de la zéolithe vers une nouvelle morphologie cristalline mésoporeuse.

Une des difficultés majeures de la synthèse de zéolithes réside dans le fait que la prédiction de la croissance cristalline est encore floue et reste un des principaux défis de cette recherche. En étudiant en profondeur la croissance cristalline, il serait alors possible de comprendre les bifurcations dans la croissance cristalline et de prédire la formation d'un cristal particulier aux propriétés prédéterminées.

²³⁴ R. D. Edelman, D. V. Kukalkar, T. Ong, J. Warzywoda, R. W. Thompson, *Zeolites* 9 (1989) 496-502

²³⁵ M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* 4 (1992) 756-768

²³⁶ E. Narita, K. Sato, T. Okabe, *Chem. Lett.* (1984) 1055-1058

Chapitre II

Procédures

expérimentales et

méthodes analytiques

Résumé : Ce chapitre fait état des synthèses réalisées au cours de ce travail ainsi que des techniques d'analyses utilisées. Dans un premier temps, les différentes préparations de catalyseurs sont présentées et détaillées ; puis les procédures expérimentales de catalyse acide mises en œuvre au cours de ce travail sont explicitées. Finalement, les techniques de caractérisations les plus utilisées sont brièvement décrites.

Au cours de ce travail, de nombreuses synthèses de zéolithes mais aussi de molécules organiques à forte valeur ajoutée ont été réalisées. Dans un premier temps, leurs procédures expérimentales sont décrites. Qu'il s'agisse de matériaux, de liquides ou de gaz, il est important de pouvoir les caractériser à n'importe quelle étape de la synthèse. C'est pour cela que les méthodes analytiques les plus utiles à ce travail sont décrites à la fin de ce chapitre.

2- 1- Synthèses de zéolithes

Les différentes procédures de synthèse mises au point pour les zéolithes MFI, FAU, LTA et BEA dans ce travail, sont décrites dans ce paragraphe. Par ailleurs, les modifications apportées post-synthèse à ces matériaux, synthétisés à façon ou commerciaux, sont également reportées.

2- 1- 1- ZSM-5

La plupart des synthèses de ZSM-5 réalisées au cours de ce travail intègrent un résidu de la biomasse, la bagasse de canne à sucre, native ou hydrolysée, ou l'un de ses composés élémentaires. Et ceci, car un travail initié par notre groupe a mis en évidence la cristallisation particulière de ZSM-5 en présence de cette même bagasse,²²¹ ce qui nous suggère qu'elle jouerait le rôle d'agent structurant secondaire, ce que nous détaillons dans le chapitre 4 de cette Thèse.

Synthèse ZSM-5 nanocristalline (avec bagasse et/ou hydrolysate) :²²¹

Le gel de synthèse est préparé par mélange, dans cet ordre :

- soit de la solution d'hydrolyse de bagasse (30 mL) préalablement préparée,
- soit d'eau distillée (30 mL) avec une quantité (50 mg, 100 mg, 300 mg ou 500 mg) de bagasse ou d'un autre composé (D-(+)-xylose - *Alfa Aesar*, cellulose - *Sigma*, lignine - *Aldrich*, vanilline - *Aldrich*, D-(+)-cellobiose - *Merk*, L-(+)-arabinose - *Sigma*, D-(-)-ribose – 99,5 % *Acros Organics*, D-(+)-mannose - *Alfa Aesar*, D-fructose - *Lancaster*, D-glucose - *Avocado*, D-(+)-galactose - *Merk*, raffinose - *Merk*, chitine - *TCI*, méthyle- α -D-glucopyranoside - *Fluka*,

Chapitre II

Procédures expérimentales et méthodes analytiques

bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTABr) - *Fluka*), avec 80 mg d'aluminate de sodium (NaAlO_2 , *Riedel de Hën*), 760 mg de chlorure de sodium (NaCl , *Fluka*), 8 mL d'agent structurant (1 M, hydroxyde de tétrapropylammonium - TPAOH, *Acros Organics*), et 30 mL d'eau distillée. Finalement, 6 mL de tétraéthylorthosilicate (TEOS, 98%, *Aldrich*) sont ajoutés et le mélange est agité pendant 1h à température ambiante. Les rapports molaires du gel sont les suivants : 1 NaAlO_2 : 8 TPAOH : 27 TEOS : 15 NaOH : 3778 H_2O . Le gel est ensuite transféré dans une chemise en téflon placée dans un autoclave en acier inoxydable. La synthèse se déroule à 443 K pour une durée spécifique de (24h, 48h ou 144h) à pression auto-générée. Le solide formé est ensuite filtré sur membrane de nylon 6-6 (0.2 μm), rincé à l'eau distillée et séché à 373 K pendant 2h. Les matières organiques sont retirées par calcination sous air à 793 K durant 15h.

Hydrolyse basique de la bagasse de canne à sucre :

300 mg de bagasse (traitée au préalable par HCl ou non-traitée, *Petrobras*) sont ajoutés à 150 mL d'une solution de NaOH (*Fluka*, 0,1 M) et agités à température ambiante pendant un temps donné (24h, 48h, 72h ou 144h).

Synthèse de ZSM-5 classique (adaptée de)⁷³ :

2,35 mL d'une solution de (TEAOH, *Merck*) sont mélangés à 27 mL d'eau distillée, puis à 1,44 g de NaOH et 702 mg de NaCl sont ajoutés. Sous vive agitation, 7,931 g de silice Aerosil (*Evonik*) sont additionnés, suivis par 82 mg de NaAlO_2 , avec 30 mL d'eau distillée. Les rapports molaires du gel ainsi préparé sont les suivants : 1 Al_2O_3 : 132 SiO_2 : 16 TEAOH : 36 Na_2O : 1500 H_2O : 12 NaCl. Le mélange est agité pendant 3h puis le gel est transféré dans une chemise en téflon entourée d'un autoclave en acier et chauffé à 413 K pendant 72h. Le solide formé est ensuite filtré sur membrane de nylon 6-6, rincé à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH de 7, et séché à 373 K pendant 2h. Les matières organiques sont retirées par calcination sous air à 793 K pendant 15h.

ZSM-5 sur diatomées, (adaptée de)²²³.

Le gel est préparé dans une bouteille en polypropylène par addition de 36 mL d'eau distillée, 48 mg de NaOH, 1,082 g de diatomées (Celatom FW80, *Sigma-Aldrich*), 258 mg de bromure de tétrapropylammonium (TPABr, *Aldrich* ou 0,16 mL de TPAOH), 0,45 mL TEOS, 0,50 mL d'éthanol (> 99,8 %, *Sigma Aldrich*). Les rapports molaires du gel ainsi préparé sont les suivants : 1 SiO_2 : 0,06 Na_2O : 0,43 EtOH : 100 H_2O : 0,04 TPABr. Ce gel est laissé mûrir pendant 23h sous vive agitation à température ambiante, puis la solution est versée dans une

chemise en téflon entourée d'un autoclave en acier et chauffée à 423 K pendant un temps donné (24h, 48h, 72h et 192h). Le solide formé est ensuite filtré sur membrane de nylon 6-6, rincé à l'eau distillée et séché à 373 K pendant 2h. Les matières organiques sont éliminées par calcination sous air à 793 K durant 15h.

ZSM-5 sur diatomées à partir de germes :

La procédure précédente est légèrement adaptée. Les ratios molaires des quantités de matières sont : 1 SiO₂ : Na₂O 0,06 : EtOH 0,43 : H₂O 100 : 0,04 TPAOH. Les diatomées représentent ici 90% de la quantité totale de Si, les 10% restants étant apportés par le TEOS. La zéolithe ZSM-5 (54 mg, CBV5524, *Zeolyst*) est ajoutée en début de synthèse pour servir de germes à la synthèse et représente 5% de la masse de diatomées introduite.

ZSM-5 sur diatomées, (adaptation de)²³⁷ :

Le gel de synthèse est préparé par addition, dans cet ordre, de 53 mL d'eau distillée, 42 mg de NaAlO₂, 375 mg de NaCl, 158 mg de NaOH et 300 mg de diatomées. Les rapports molaires du gel ainsi préparé sont les suivants : 1000 H₂O : 0,18 NaAlO₂ : 2,31 NaCl : 1,44 TPAOH. Le mélange est agité vigoureusement et laissé vieillir pendant 1h puis il est transféré dans une chemise en téflon entourée d'un autoclave en acier et chauffé à 443 K pendant un temps donné (72h, 168h). Le solide est ensuite filtré, rincé à l'eau distillée et séché sous air à 373 K pendant 2h.

Synthèse de ZSM-5 en voie fluorée :¹⁹⁹

Dans un ballon de 250 mL contenant 61 mL d'eau distillée, 34 mg de NaAlO₂, 780 mg de TPABr, 1,74 g de NH₄F et 9,3 mL de TEOS ou Aeroperl (silica, *Evonik*) sont successivement additionnés. Quelques gouttes d'acide fluorhydrique (40% dans l'eau) sont ajoutées au mélange pour atteindre un pH de 7. La solution est ensuite transférée dans une chemise en téflon entourée d'un autoclave en acier et chauffée à 443 K pendant 144h. Après filtration, une seule calcination à 823 K pendant 15h est suffisante à convertir la zéolithe de sa forme ammonium à sa forme protonée.

* 300 mg de bagasse ont également été ajoutés au cours de cette synthèse juste avant ou après le vieillissement, en fonction de la synthèse considérée.

²³⁷ P. Losch, M. Boltz, K. Soukup, I.-H. Song, H.S. Yun, B. Louis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 188 (2014) 99-107

Echange cationique pour passer d'une forme Na-ZSM-5 à H-ZSM-5 :

La zéolithe, classiquement obtenue sous sa forme sodium, est calcinée sous air pour enlever l'agent structurant organique, bien souvent à 823 K pendant 15h, et ensuite échangée trois fois avec une solution de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3 , Alfa Aesar, 0,1 M) pendant 3h à 353 K, puis calcinée sous air à 823 K pour se retrouver sous forme protonée.

2- 1- 2- FAU (Y)

Synthèse de Y classique (adaptée de)²³⁸ :

La zéolithe Y a été synthétisée à partir de la procédure vérifiée de l'Atlas des zéolithes qui a été légèrement modifiée comme suit : en premier lieu, il convient préparer le gel formant les germes de cristallisation dans un flacon en polypropylène (PP) contenant : 10 mL d'eau distillée, 2,035 g de NaOH, 1,045 g de NaAlO_2 . Après dissolution totale de la soude et de l'aluminate, 8,17 mL d'une solution de silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ avec $x = 3,2-3,5$ dans l'eau) sont ajoutés et le mélange est agité modérément pendant 10 min. Le réacteur en PP est fermé et le mélange laissé au repos à température ambiante pendant 24h.

Pour obtenir le gel de synthèse de la Y, il faut 22 mL d'eau distillée, 23 mg de NaOH, 2,182 g de NaAlO_2 , mélangés et agités jusqu'à dissolution complète. 17 mL de solution de silicate de sodium sont ensuite lentement additionnés et le mélange est agité vigoureusement jusqu'à ce que le gel devienne homogène et régulier. 2,75 g du gel de germes préparé la veille est ajouté lentement et le tout est placé sous agitation vigoureuse pendant 20 min avant d'être chauffé à 373 K pendant 5h dans un réacteur PP. La forme Na^+ de la structure FAU obtenue est filtrée, puis séchée toute une nuit à 383 K.

* La procédure a légèrement été modifiée pour l'addition de bagasse : la synthèse a également été conduite durant 12h, 24h, 72h et 144h. Les fibres de bagasse (300 ou 500 mg) sont ajoutées après le dernier réactif alors que la solution d'hydrolyse alcaline de la bagasse remplace la solution aqueuse de soude à 0,026 M utilisée lors de la réaction.

²³⁸ H. Robson, K. P. Lillerud, « Verified Synthesis of Zeolitic Materials », Ed. H. Robson, Elsevier, Amsterdam (2001) 156-157

Hydrolyse alcaline de la bagasse :

Dans 110 mL d'eau distillée, 115 mg de NaOH et 300 mg de bagasse non-traitée sont ajoutés et mélangés pendant un temps précis (2h, 24h, 48h et 72h).

Echange cationique pour passer d'une forme Na-Y à H-Y :

L'échange cationique est réalisé trois fois avec une solution aqueuse de NH_4NO_3 (1M) à 353 K pendant 3h. La solution est ensuite refroidie, filtrée et rincée avec de l'eau distillée. Le solide récupéré est séché à 393 K pendant 10 min, puis calciné sous air à 823 K pendant 15h de façon à obtenir la forme acide H-Y.

2- 1- 3- LTA (A)

Synthèse de LTA classique (adaptée de) ²³⁸ :

La procédure suivante a été reproduite à l'identique pour la synthèse classique puis adaptée pour la synthèse avec ajout de bagasse : 16 mL d'eau distillée et 145 mg de NaOH sont mélangés jusqu'à dissolution totale. Cette solution est divisée en deux volumes égaux, les 8 premiers mL sont mélangés à 1,652 g de NaAlO_2 , puis agités lentement pendant 10-20 min. La seconde moitié est mélangée à 1,776 g de Na_2SiO_3 (Aldrich) et 1,32 mL d'eau distillée, puis agitée jusqu'à ce que la solution soit claire. Cette dernière solution est ensuite ajoutée très rapidement à la première.* Le mélange est placé dans un réacteur PP et chauffé à 373 K pendant 3 à 4h. Le mélange est ensuite refroidi à 303 K, le solide filtré et rincé à l'eau distillé jusqu'à atteindre un pH de 9. Le solide est ensuite séché pendant une nuit à 383 K.

* La bagasse (300 mg), si présente dans la synthèse, est ajoutée juste avant que le gel de synthèse ne soit placé à l'étuve.

Echange cationique pour passer d'une forme Na-A à H-A :

L'échange cationique est réalisé trois fois avec une solution aqueuse de nitrate d'ammonium (1M) à 353 K pendant 3h. La solution est ensuite refroidie, filtrée et rincée avec de l'eau distillée. Le solide récupéré est séché, puis calciné sous air à 823 K pendant une nuit pour former la zéolithe H-A.

2- 1- 4- BEA

Synthèse de BEA classique (adaptée de) ²³⁸ :

Dans un réacteur PP, sont mélangés 20 mL de TEAOH (20%, *Alfa Aesar*), 80 mg de NaCl et 216 mg de KCl (*Prolabo*), jusqu'à dissolution totale. Puis 4,431 g de silice (*Aeroperl*, *Aerosil 300/30*, *Evonik*) sont ajoutés lentement et le mélange est agité pendant au moins 10 min. Dans un autre réacteur, 6,28 mL de TEAOH, 50 mg de NaOH et 269 mg de NaAlO₂ sont mélangés. Les deux solutions sont ensuite réunies, mélangées* et placées dans un autoclave en téflon pour 48h à 408 K. Après refroidissement, le solide est récupéré par centrifugation (5 min à 60000 rpm) à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 9.

*L'ajout de bagasse ou d'un autre composé (300 mg, D-(+)-xylose, cellulose, chitine, D-(-)-ribose, D-glucose) se fait juste avant la mise au four du mélange réactionnel

Echange cationique pour passer d'une forme Na-BEA à H-BEA :

La zéolithe, préalablement calcinée sous air pour enlever l'agent structurant organique à 823 K pendant 15h est ensuite échangée trois fois avec une solution de nitrate d'ammonium à 0,1M pendant 3h à 353 K, puis calcinée sous air à 793 K durant 15h pour produire la forme protonée.

2- 1- 5- Modifications des zéolithes post-synthèse

Procédures de création d'aluminium extra-réseau (EFAI) et de son retrait éventuel :

L'exaltation de la présence d'espèces EFAI est réalisée sous atmosphère inerte dans un montage en verre. Le catalyseur est placé dans un réacteur à lit fixe sous flux de vapeur d'eau (2-3% dans l'azote, 40mL/min), à 723 K pendant 15h pour le traitement léger (fS), et à 823 K pendant 20h pour un traitement plus drastique, sous une pression de vapeur saturante de 12% (FS). La faible déalumination s'effectue lorsque le réacteur contenant l'eau est laissé à température ambiante. La déalumination plus sévère s'effectue avec un réacteur contenant l'eau, chauffé à 323 K. Pour finir, le catalyseur est « purgé » sous flux sec pendant 1h. Ce

processus de « steaming » entraîne une déalumination de la structure via le déplacement d'atomes d'aluminium hors de la charpente cristalline.²³⁹

Le retrait de l'EFAl a déjà été décrit dans différents travaux,²⁴⁰ et consiste à mettre en contact le catalyseur (1,35 g) dans une solution aqueuse de Na₂H₂EDTA (100 mL à 0,1M) à 335 K pendant 24h. Le solide est ensuite filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché à 373K pendant 2h. L'échange ionique entre la forme Na⁺ et NH₄⁺ consiste à placer la zéolithe obtenue dans une solution aqueuse de NH₄NO₃ (0,1M) à 353 K pendant 3h et de répéter trois fois le processus. Le solide récupéré par filtration est calciné sous air à 823 K pendant 12h.

Passivation ou silylation de la surface externe :

Les zéolithes sont passivées suivant la procédure reportée par Zheng et ses collaborateurs.^{102,241} La zéolithe subit une modification par dépôt liquide (CLD). 1g de zéolithe est placé dans 25 mL de n-hexane (*Sigma-Aldrich*, pureté > 97%) puis agité vivement et chauffé à reflux (342 K). 0,15 mL (équivalent à 4% en poids de SiO₂ de la zéolithe considérée) de TEOS (*Aldrich* > 99% pureté) sont ensuite ajoutés et le mélange est laissé à reflux pendant 1h. L'hexane est finalement évaporé, le solide séché à 393 K pendant 2h et calciné à 823K pendant 15h. Ce processus est répété encore deux fois afin de permettre un recouvrement total de la surface externe des zéolithes considérées en SiO₂.²⁴²

Dopage des zéolithes par des cations métalliques :

Les métaux de transition (nickel, argent et fer) ont été introduits dans des zéolithes commerciales en suivant différentes procédures. L'échange cationique s'effectue en phase aqueuse²⁴³ et l'imprégnation a été réalisée dans des conditions humides ou sèches.²⁴⁴ Pour

²³⁹ a) G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 4155-4156 ; b) S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 45 (2003) 297-319

²⁴⁰ a) H. K. Beyer, « Dealumination Techniques for Zeolites », *Molecular Sieve* 3 (2002) ; b) T. Xu, H. Song, W. Deng, Q. Zhang, Y. Wang, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 2047-2056

²⁴¹ S. Zheng, H. R. Heydenrych, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1337-1343

²⁴² S. J. Reitmeier, O. C. Gobin, A. Jentys, J. A. Lercher, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 533-538

²⁴³ N. D. Hutson, B. A. Reisner, R. T. Yang, B. H. Toby, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3020-3031

²⁴⁴ A. J. Maia, B. G. Oliveira, P. M. Esteves, B. Louis, Y. L. Lam, M. M. Pereira, *Applied Catalysis A: Gen.* 403 (2011) 58-64

l'échange ionique, 2 g de zéolithe (sous sa forme H⁺) sont placés dans une solution aqueuse d'AgNO₃ (50mL). Le mélange est agité pendant une nuit à 353 K en absence de lumière. Le mélange est ensuite refroidi puis le solide filtré et lavé à l'eau distillée. Le solide est séché pendant 24h à 383 K. Cette procédure peut être répétée une seconde fois pour obtenir une zéolithe plus chargée en métal. Le solide récupéré est calciné à 823 K pendant 12h sous air.

Dopage à l'argent d'une silice-alumine (15%).²⁴⁵

1g de silice-alumine (*Strem Chemicals*), préalablement réduite en poudre, est imprégnée avec une solution d'AgNO₃ (236 mg dans 50mL d'eau distillée) à 298 K pendant 6h en l'absence de lumière, puis le mélange est filtré, le solide est séché sous air à 323 K pendant 4h.

2- 2- Protocoles expérimentaux

Ce paragraphe détaille les réactions étudiées lors de ce travail, en parallèle de la synthèse des différents matériaux zéolithiques. Ces différentes réactions modèles servent à valider nos préparations de catalyseurs. Par ailleurs, les réactifs et solvants utilisés, mis en œuvre dans ces réactions, sont tous purifiés par des techniques standards.

2- 2- 1- L'acylation de Friedel-Crafts

L'utilisation d'un composé aromatique à la fois comme produit et comme solvant entraîne une nette amélioration des résultats catalytiques, sur la base de rendements isolés, car les réactifs sont en contact direct avec le catalyseur.²⁴⁶ Ainsi, nous avons choisi de suivre et d'adapter la procédure décrite par Wang *et al.*¹³⁸ La réaction est conduite dans un tube en verre scellé dans lequel sont placés 250 mg d'acide solide, avec de l'anisole (10 mmol, *Sigma-Aldrich*) et de l'acide carboxylique (2,5 mmol, acide propanoïque - *Sigma-Aldrich*, ou acide heptanoïque - *Alfa Aesar*) (Figure 29). Le mélange est agité pendant 24h à 423 K, puis filtré sur membrane de nylon avec CDCl₃, solvant de filtration et d'analyse ¹H NMR. Les différents

²⁴⁵ K. I. Shimizu, S. I. Komai, T. Kojima, S. Satokawa, A. Satsuma, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 3480-3485

²⁴⁶ M. L. Kantam, K. V. S. Ranganath, M. Sateesh, K. B. S. Kumar, B. M. Choudary, *J. Mol. Catal. A Chem.* 225 (2005) 15-20

calculs de conversion / sélectivité, et les techniques d'analyses de cette réaction (GC-MS, RMN) sont détaillés en Annexe 1.

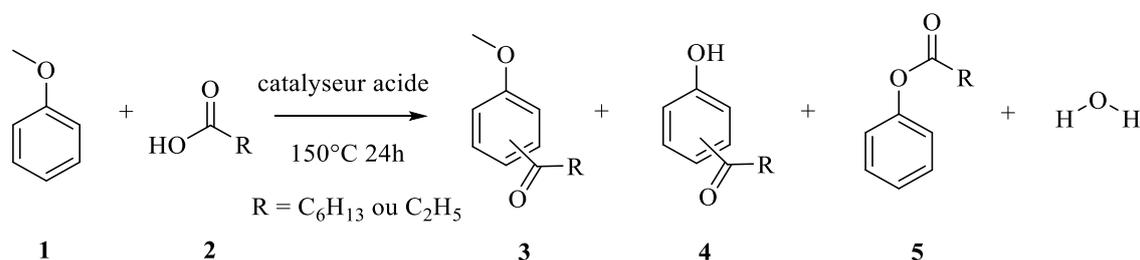


Figure 29 : acylation de Friedel-Crafts entre anisole et acide carboxylique

2- 2- 2- La réaction de Diels-Alder

Notre travail s'est aussi focalisé sur l'étude de la réaction de Diels-Alder entre l'isoprène **1** et l'acrylate de méthyle **2** (Figure 16).²⁴⁷ De manière générale, la procédure expérimentale est la suivante :

Sous atmosphère inerte, la zéolithe H-USY (62 mg, 0.24 mmol H⁺), préalablement activée à 823 K pendant 15h, est placée dans de l'heptane ou du cyclohexane séché sur tamis moléculaire (3 mL), le tout agité à température ambiante. Puis, l'acrylate de méthyle (0.375 mL) dans 2 mL de solvant est ajouté et finalement, 0,25 mL d'isoprène sont additionnés lentement avec 1 mL de solvant. Le mélange est agité à différentes températures variant de 293-363 K pendant 24h. Le catalyseur est ensuite filtré sur membrane en nylon et le filtrat est analysé par GC. Les réactions catalytiques sont réalisées dans des conditions *iso-sites* acides de Brønsted par ajustement de la masse de catalyseur. Le réactif non limitant, l'acrylate de méthyle, est utilisé pour déterminer la conversion car le signal de l'isoprène est trop proche de celui de l'hexane sur nos chromatogrammes. La caractérisation des différents produits est décrite en Annexe 1. Les acides solides commerciaux testés dans cette réaction de Diels-Alder ont préalablement été calcinés à 823 K pendant 15h avant leur utilisation. Les zéolithes commerciales H-Y (Aldrich),

²⁴⁷ C. Bernardon, B. Louis, V. Bénéteau, P. Pale, *ChemPlusChem* 78 (2013) 1134-1141

H-USY (Zeolyst, CBV500), H-MOR (Zeolyst, CBV20A), H-ZSM5 (Zeolyst, CBV5020), H-BEA (Zeolyst), H-FER (Petrobras), Nafion-H (Aldrich) sont utilisées sous leur forme acide.

2- 2- 3- Réarrangement d'un acétal : mesure indirecte de l'acidité du solide

La réaction choisie et décrite ici permet de déterminer et de quantifier la nature de l'acidité (Brønsted, Lewis dur / mou) des différentes zéolithes synthétisées et utilisées (Figure 30).

Réarrangement d'un acétal .²⁴⁸

Dans un ballon bicol de 25 mL sont successivement ajoutés : 150 mg de zéolithe sèche, 5 mL de 1,3-dichlorobenzène (*Merck*) et 0,05 mL de l'acétal **1** synthétisé au préalable. Le mélange est agité sous atmosphère inerte et chauffé à reflux (448 K). Cette réaction est suivie par GC (20min, 3h, 7h, 22h) : 0,1 mL du mélange réactionnel, filtrés sur membrane HPLC, sont placés dans 1 mL de dichlorométhane sec puis analysés.

²⁴⁸ A. Corma, H. García, A. Primo, A. Domenech, *New. J. Chem.* 28 (2004) 361-365

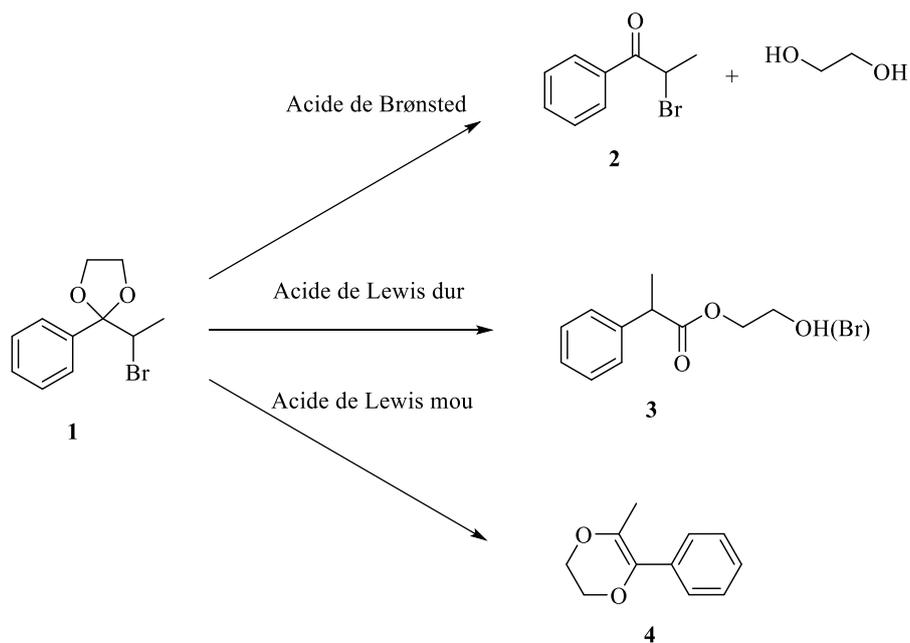


Figure 30 : réarrangement de l'acétal de la 2-bromopropiophénone dans des conditions acides²⁴⁹

Préparation de l'acétal de départ 1 (Figure 31, adaptée de)²⁵⁰ :

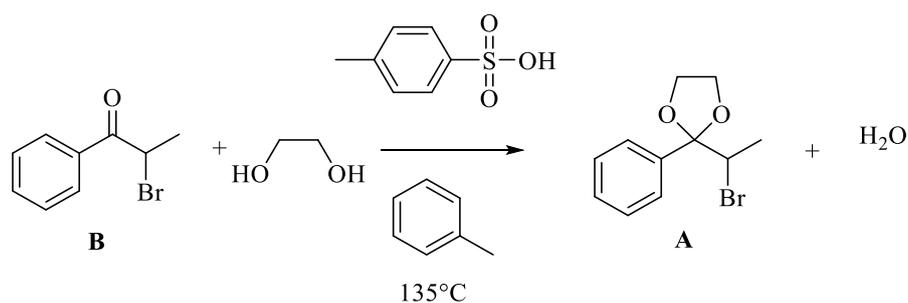


Figure 31 : préparation de l'acétal de départ 1

Dans un ballon de 250 mL sont placés 1,292 g d'acide paratoluènesulfonique (APTS, Fluka) et 150 mL de toluène sec. Puis 5 mL d'éthylène glycol et 11 mL de 2-

²⁴⁹ M. Guisnet, J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot, C. Montassier, « Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III » Academic Press, Elsevier (1993) 653-660

²⁵⁰ S. Uemura, S. I. Fukuzawa, T. Yamauchi, K. Hattori, S. Mizutaki, K. Tamaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1986) 1983-1987

bromopropiophénone (96%, *Alfa Aesar*) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 408 K, un montage Dean-Stark est utilisé pour récupérer l'eau qui se forme et déplacer la réaction jusqu'à conversion totale (40h). Le suivi de la réaction est effectué par chromatographie sur couches minces (plaques de gel de silice, 60 F₂₅₂, révélées par KMnO₄, avec un éluant 7:3 cyclohexane:dichlorométhane + 2% toluène). La phase organique est ensuite récupérée avec de l'acétate d'éthyle, rincée et lavée avec une solution aqueuse de NaCl afin de retirer l'acide, puis finalement séchée avec Na₂SO₄. Le produit est finalement évaporé puis séché sur rampe.

Les différents résultats RMN, CPG, et LC-MS de ces expériences sont détaillés en Annexe 1.

2- 3- Principales techniques d'analyses et de caractérisations utilisées

Ce paragraphe présente brièvement les principales techniques d'analyse utilisées au cours de ce travail.

2- 3- 1- La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse de composés volatils contenus dans un analyte. Elle repose sur les interactions entre une phase stationnaire et une phase mobile : solide - liquide, par exemple. Pour ce qui est de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est un gaz vecteur en général inerte (hélium) dans lequel se trouve l'échantillon à analyser sous forme gazeuse. Les interactions entre phases mobile et stationnaire, ainsi que la programmation en température et en temps de séjour sur la colonne, sont à l'origine des temps de rétention spécifiques aux composés analysés. Les temps de rétention dépendent (en général) du point d'ébullition du composé mais aussi de son affinité avec la phase stationnaire (polarité, taille). La colonne possède une résolution bien spécifique, donnée par la nature de la phase stationnaire (polaire ou apolaire, épaisseur), par ses caractéristiques physiques (longueur, diamètre) et aussi par la nature du gaz. En sortie de colonne, le détecteur à ionisation de flammes (FID), recommandé pour analyser les molécules organiques, permet de transmettre un signal au logiciel lorsqu'un produit est détecté. Il permet une analyse qualitative et quantitative. La flamme, issue d'un mélange air – hydrogène, brûle et ionise les composés, qui sont ensuite collectés sur une électrode et produisent ainsi un courant

électrique. La réponse des différents composés est approximativement basée sur le nombre de carbones.

Nos analyses GC ont été réalisées sur deux machines différentes :

- HP 5890 Series II équipée d'une colonne capillaire PONA apolaire (50 m x 0,2 mm x 0,5 µm) suivie d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).
- HP 6850 Series équipée d'une colonne : HP5-MS (30 m x 0.25 mm x 0.1 µm) suivie d'un détecteur FID.

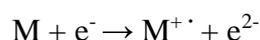
Nous avons également réalisé des analyses GC-MS sur une colonne HP5-MS (30 m x 0.25 mm x 0.1 µm) suivie d'un détecteur de masse TSQ Quantum (Thermo scientific). Une source d'ionisation électronique à 70 eV est utilisée.

2- 3- 2- La Spectrométrie de Masse (MS)

Cette méthode mesure des rapports masse sur charge (m/z) de molécules individuelles, c'est-à-dire séparées les unes des autres, et ionisées. Un spectre de masse apporte différentes informations :

- la masse moléculaire d'un composé (en unité de masse atomique),
- la masse de ses fragments.

Les opérations nécessaires à une bonne utilisation de la spectrométrie de masse sont la volatilisation de l'échantillon qui permet de séparer les molécules les unes des autres, et l'ionisation qui charge les molécules, car le fonctionnement de cette méthode repose sur le champ électromagnétique qui s'applique sur la molécule chargée. Les ions vont ensuite se scinder suivant des modes de fragmentation propre à chaque molécule. Nous allons ainsi pouvoir caractériser une molécule par comparaison avec une bibliothèque de spectres. L'ionisation est réalisée par impact électronique suivant le schéma suivant :



Il existe différents types de fragmentation et seuls les fragments chargés sont détectés. Les deux sources d'ionisation utilisées dans ce travail sont l'ionisation par Electro Spray (ESI) ou l'ionisation Electronique (EI), afin que les spectres de masse soient collectés.

2- 3- 3- La Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre permet de déterminer aussi bien la structure d'une zéolithe que sa pureté. Ainsi, à l'aide de diffractogrammes de référence,²⁵¹ nous avons pu identifier la structure via les informations du groupe spatial et des paramètres de maille élémentaire. La diffraction des rayons X est une méthode d'étude non destructive de matériaux cristallins. L'interaction du rayonnement électromagnétique X, dont la longueur d'onde est comprise entre 5 pm et 10 nm, avec la matière ordonnée, produit une figure de diffraction qui est caractéristique du matériau étudié et unique, telle une empreinte digitale. La structure en réseau des cristaux, dont les distances interplanaires sont du même ordre de grandeur que les rayons X, permet alors un phénomène de diffraction. Si un faisceau de rayons X est dévié d'un angle 2θ par le matériau, alors les faisceaux incidents et réfléchis forment un angle θ avec une seule famille de plans réticulaires du matériau étudié. La distance entre ces plans, ou interplanaire, est liée à l'angle θ par la relation de Bragg (Équation 4).

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

Équation 4

où n est un nombre entier, λ la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, d_{hkl} la distance entre deux plans du réseau et $\lambda < 2 d_{hkl}$. La position des rayons diffractés est alors une fonction de la géométrie de la maille élémentaire du cristal étudié. Expérimentalement, la collecte de ces rayons diffractés conduit à un diffractogramme qui représente une empreinte digitale dudit matériau. Les spectres de DRX de ce travail sont acquis sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, équipé d'un détecteur Ni avec un filtre pour le rayonnement Cu $K\alpha$ (1.5406 Å, $\lambda_{moy} = 0,154184$ nm) pour les angles 2θ de 5-60°, et un détecteur utilisant un pas de 0,02° pour un intervalle de 2 s.

²⁵¹ C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, « Atlas of Zeolite Structure Types », Elsevier, Amsterdam (2001)

2- 3- 4- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode de choix pour déterminer la taille et la morphologie de particules ou cristallites. Tandis que le microscope optique agrandit environ un millier de fois, le microscope électronique, utilise un flux de rayons électroniques pour permettre un agrandissement bien plus élevé. En microscopie électronique à balayage, le faisceau d'électrons primaires est réfléchi par la surface de l'objet sous forme de diverses particules ou rayonnement. On retrouve les électrons secondaires, de faible énergie, les électrons rétrodiffusés, de forte énergie et renvoyés par les noyaux atomiques de l'échantillon, les électrons Auger, expulsés par l'atome lors de sa désexcitation de l'atome et caractéristiques de la structure de la surface qui les renvoie, et les rayons X, émis par l'atome par phénomène de désexcitation, et qui renseignent sur la nature chimique de l'atome.²⁵² Cette technique, fonctionnant par analyse focalisée de l'échantillon, va alors permettre d'obtenir une image en trois dimensions de l'objet considéré, grâce aux électrons secondaires qui sont captés par le collecteur (scintillateur + photomultiplicateur). Le scintillateur restitue une partie de l'énergie des électrons secondaires sous forme de photons, eux-mêmes ensuite multipliés et transformés en électrons, afin d'obtenir un signal électrique suffisant pour être détecté puis transformé en image relief. Les images MEB ont été acquises sur un microscope Hitachi S4800 FEG ou JEOL FEG 6700F, travaillant avec un accélérateur de voltage de 9 kV, équipé d'un système EDS (energy dispersive X-ray, EDX) pour l'analyse élémentaire. Ces images nous permettent de déterminer la taille et la morphologie des différents cristaux synthétisés. Les spectres EDX, utilisant un voltage électronique primaire de 20 kV, nous informent sur la composition chimique de nos matériaux, notamment le rapport Si/Al des zéolithes mais également sur l'homogénéité de l'échantillon.

2- 3- 5- La titration de l'acidité de Brønsted : marquage isotopique ^1H / ^2D

Développée au laboratoire par Louis *et al.*,⁹⁶ cette méthode de titration de l'acidité des zéolithes permet d'accéder au nombre total de sites acides de Brønsted (accessibles),

²⁵² J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, C. E. Lyman, D. C. Joy, E. Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, « Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis » (1992) 69

indépendamment de leur force ; et ce, de manière non destructive pour le solide. La méthode consiste à échanger les sites acides (-OH), présents à la surface des zéolithes, en sites acides (-OD) (Figure 32). Un flux de D₂O gazeux, entraîné par N₂ sur le catalyseur est effectuée en premier lieu. Après une purge sous flux de gaz inerte, la vapeur d'eau (H₂O) est entraînée sur le catalyseur afin de récupérer de l'eau marquée (H_xOD_y). Finalement, l'anhydride trifluoroacétique est ajouté à cette eau partiellement deutérée, afin d'obtenir de l'acide trifluoroacétique marqué ou non au ²D qui, par analyse RMN (600 MHz, Bruker AV600), permettra d'établir le ratio ¹H/²D. Il apparait que cette méthode permet de déterminer exactement le nombre total de sites acides de Brønsted.

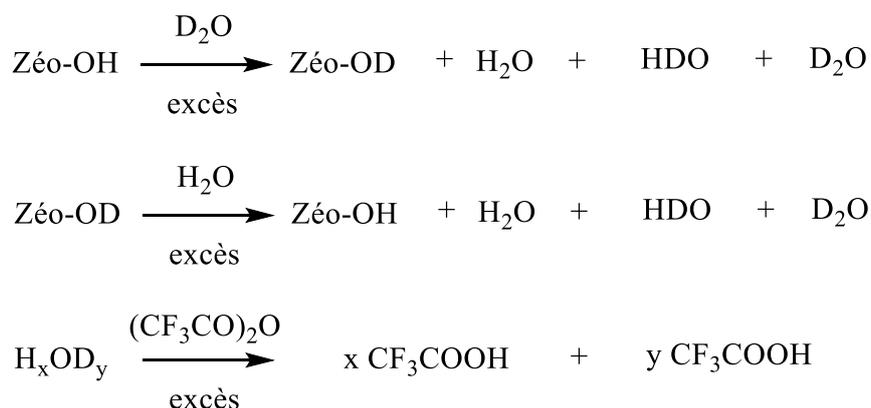


Figure 32 : étapes d'échange ¹H / ²D entre H₂O et D₂O et les sites OH de la zéolithe

Pour conclure, ce chapitre détaille les différentes procédures de synthèses de nos acides solides, mais aussi les principales expériences de catalyse acide, et les techniques d'analyses physico-chimiques majeures mises en œuvre au cours de ce travail. D'autres techniques et synthèses également employées seront détaillées dans les chapitres concernés.

Chapitre III

Stratégies de synthèse et caractérisation des zéolithes

Résumé : Ce chapitre nous permet d'identifier les molécules issues de la bagasse de canne à sucre passant en solution après hydrolyse acide ou basique. Dans des conditions d'hydrolyse alcaline, il s'agit principalement des monolignols alors que dans des conditions acides, ce sont plutôt des monosaccharides. L'identification précise de ces composés nous permet de mieux appréhender la cristallisation, en leur présence, de zéolithes de types BEA, LTA, FAU et surtout MFI, pour lesquelles la nomenclature est détaillée et servira pour l'ensemble de ce manuscrit. Les effets de la présence de ces résidus de biomasse sont relativement variés, alors que la zéolithe BEA n'est pas affectée morphologiquement, les zéolithes Y et ZSM-5 voient leurs morphologies et porosités respectives modifiées alors que le domaine de métastabilité est modifié pour les structures LTA/LTL. Pour finir, une étude de recristallisation/réplication du « Si » des diatomées a été envisagée pour tenter de maîtriser la cristallisation et prévoir les propriétés finales requises de nos zéolithes.

Il est essentiel de pouvoir concevoir sur mesure des zéolithes dans le but d'optimiser leurs performances catalytiques.²⁵³ Il est notamment primordial d'aboutir à un contrôle des propriétés moléculaires (acidité) et microscopiques (porosité, taille et assemblage des cristaux), de façon à moduler les propriétés des zéolithes. La conception sur mesure à différentes échelles, de la molécule au cristal, pour contrôler des propriétés de ces matériaux, représente un défi actuel majeur. A terme, il serait idéal en considérant une réaction envisagée de pouvoir améliorer les propriétés intrinsèques d'un catalyseur afin de maximiser l'activité, la sélectivité, voire même la stabilité.

3- 1- Introduction

Une majeure partie de ce travail de Thèse a consisté à préparer des catalyseurs, et plus spécifiquement, des zéolithes. Pour ce faire, différentes stratégies ont été employées, et c'est pour cela qu'il est important, à ce stade du manuscrit, d'introduire une nomenclature récapitulant toutes les informations concernant nos catalyseurs. En effet, il est possible d'agir directement sur la cristallisation de la zéolithe en faisant varier les conditions de synthèse (temps, température) ainsi que les différents précurseurs utilisés.

Des travaux antérieurs de notre équipe ont mis en évidence la cristallisation particulière de la zéolithe ZSM-5, en présence de bagasse de canne à sucre, via la création d'une mésoporosité inter-cristalline.²²¹ Grâce à ces résultats préliminaires, nous avons émis l'hypothèse que la bagasse pouvait jouer le rôle d'agent structurant secondaire. Pour vérifier si ce résidu de biomasse peut induire d'autres types de croissances cristallines, ou d'autres effets, nous avons utilisé ce résidu de biomasse dans la synthèse de trois autres structures zéolithiques : LTA, FAU et BEA. La première, LTA, est facile à obtenir et demeure la plus utilisée en termes de tonnages industriels, notamment pour les lessives, et les deux autres, FAU et BEA, sont très utiles dans des réactions de catalyse acide. En effet, quand les zéolithes sont entièrement synthétisées au laboratoire, de légères modifications dans les protocoles opératoires révèlent

²⁵³ B. Louis, C. Carvalho Rocha, A. Balanqueux, M. Boltz, P. Losch, C. Bernardon, V. Bénéteau, P. Pale, M. Maciel Pereira, *L'actualité Chimique* 393-394 (2015) 108-112

leur incidence sur le matériau produit. On parle alors de stratégie **comparative** de l'impact de la bagasse de canne à sucre sur la croissance cristalline de différentes zéolithes.

Comme l'un des buts de ce travail est de mieux comprendre la croissance cristalline d'une zéolithe, mécanisme encore obscur, nous avons poursuivi l'étude pour la zéolithe ZSM-5. Ainsi, une stratégie de type **ascendante / descendante** (*bottom-up* versus *top-down*) a été envisagée. En observant en amont l'impact de la bagasse, et notamment de la solution d'hydrolyse basique de ces fibres, sur la cristallisation de la zéolithe ZSM-5, nous avons ensuite procédé à une stratégie inverse, c'est-à-dire que les composés élémentaires de la bagasse, mimes de lignine, carbohydrates monomériques et dimériques, ont été utilisés pour comprendre de quelle manière ils pouvaient affecter la croissance cristalline. Pour arriver à identifier les composés élémentaires présents dans la bagasse et pouvant jouer un rôle majeur dans la cristallisation, une technique analytique par LC-MS a été développée par nos partenaires au Brésil (LACES, UFRJ).

Une autre stratégie de synthèse a consisté à **recristalliser** une structure siliceuse organisée, les diatomées, en zéolithes, afin de diminuer les apports en réactifs, notamment le silicium, et obtenir un catalyseur à porosité hiérarchisée. Les catalyseurs ainsi obtenus pourraient engendrer des sélectivités particulières en catalyse acide.

L'analyse constitue un point clef pour toutes ces études, c'est pour cela que les principales techniques utilisées seront résumées en début de ce chapitre. Les détails de chaque expérience réalisée sont donnés en partie expérimentale (Chapitre 2).

3- 2- Caractérisations

3- 2- 1- Nomenclature des catalyseurs

Dans un esprit de simplicité et pour une compréhension plus aisée, nous nous proposons de définir dès maintenant une nomenclature qui permettra de repérer tous les catalyseurs utilisés et préparés. Ils seront en effet présentés sous la forme suivante qui résume les caractéristiques de synthèse :

Nom _ Adduit _ Temps de synthèse

Nom (de la structure espérée et/ou obtenue) : ZSM-5 (synthèse classique alcaline), ZSM-5F ou ZSM-5FnoHF (synthèse en voie fluorée), Y, GIS, LTA, LTL, BEA

Adduit : ARA, CEL, RAF, GLU, XYL, CHI, LIG, RIB, GLUP, VAN, MAN, FRU, GAL, CELL, CTABr (arabinose, cellobiose, raffinose, glucose, xylose, chitine, lignine, ribose, méthyl- α -D-glucopyranoside, vanilline, mannose, fructose, galactose, cellulose, bromure d'hexadécyltriméthylammonium) + quantité

B ou BT (bagasse originelle ou bagasse traitée) + quantité

FHA ou FHB (fibres hydrolysées, hydrolyse acide ou basique) + quantité

SHA ou SHB (solution d'hydrolyse acide ou basique) + temps d'hydrolyse

DIA (diatomées) + conditions particulières de synthèse

Temps de synthèse en heures

Par ailleurs, des modifications ont également été réalisées post-synthèse sur des catalyseurs commerciaux ou façonnés par nos soins. Pour ces derniers, nous utiliserons la nomenclature suivante :

Nom _ Modification 1 _ Modification 2

Nom : nom de la zéolithe : ZSM-5 (CBV5020, CBV5524 et CBV2314), USY (CBV500) et BEA

Modifications : fS = faible steaming et FS = fort steaming

EDTA = traitement à l'acide éthylènediaminetétraacétique

pX = nombre de passivation ou silylation

M% poids = où M correspond à la teneur en métal initialement introduite

3- 2- 2- La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

Parmi toutes les méthodes séparatives existantes, l'HPLC est la méthode la plus utilisée (Figure 33). Par rapport à la chromatographie en phase gazeuse, elle permet l'analyse de composés thermosensibles, non volatils et même des biomolécules. Cependant, le coefficient de diffusion de l'analyte est bien plus faible en phase liquide qu'en phase gaz et la viscosité de la phase mobile bien plus grande. La phase stationnaire d'une colonne est de très faible granulométrie. Les solvants utilisés doivent être les plus purs possibles, de type « HPLC grade », de manière à éviter les impuretés pouvant interférer avec le système de détection et/ou détériorer le piston des pompes. La phase stationnaire de la colonne permet de séparer les analytes de différentes façons :

- via l'exclusion stérique, soit en fonction de la taille ;
- via l'échange d'ions ;
- via l'adsorption ou le partage.

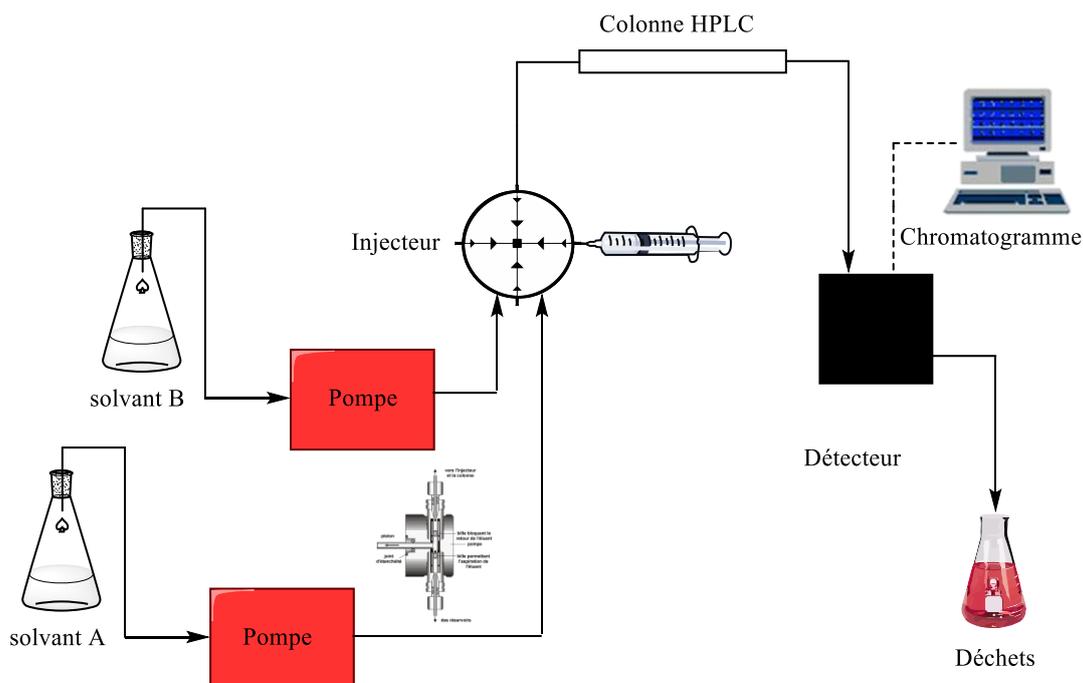


Figure 33: schéma général d'un système HPLC

La chromatographie en phase liquide peut être couplée à une analyse de masse pour identifier et quantifier les différents composants de l'échantillon testé. Elle sera alors appelée LC-MS car les deux systèmes d'analyse, le chromatographe et le spectromètre, seront reliés l'un à l'autre. Le système de LC utilisé dans notre cas est connecté à un API 2000 ESI MS/MS, spectromètre de masse triple quadripôle (Applied Biosystems, Foster City, USA) équipé d'une source de pulvérisation en ions positifs « Turbo Ion ».

3- 2- 3- Analyse Thermogravimétrique et analyse Thermique Différentielle (TG-DTG)

La thermogravimétrie (TG) est une technique qui consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température. Cette technique renseigne, par exemple, les teneurs en eau et en matière organique éventuellement contenues dans l'échantillon. La dérivée thermogravimétrique (DTG) est la dérivée première de la variation de masse en fonction du temps (dm/dt) et est enregistrée en fonction de la température ou du temps. Les courbes d'analyse thermique différentielle sont d'ailleurs enregistrées simultanément sur le même appareil. L'analyse thermique différentielle (DTG) permet de déterminer si les transformations physiques ou les réactions chimiques susceptibles de se produire lors de la montée en température sont endo- ou exothermiques. Les teneurs en eau et en matière organique de nos échantillons de fibres, traitées ou non, de bagasse de canne à sucre ont ainsi été déterminées. Les différentes analyses réalisées dans ce travail ont été effectuées à l'Institut de Chimie de l'Université Fédérale de Rio de Janeiro avec un appareil Netzsch, modèle STA449 Jupiter STA449F1. Environ 10 mg d'échantillon à tester sont introduits dans un creuset en alumine et le système est chauffé à une vitesse de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$, avec une rampe en température de 50°C à 800°C sous une atmosphère inerte d'hélium (35 mL/min et 45 mL/min).

3- 2- 4- La spectrométrie de Fluorescence des Rayons X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X permet l'analyse élémentaire de toute structure, cristalline ou non. Les teneurs en Si et Al de nos échantillons solides ont été mesurées par fluorescence X. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon à analyser avec des rayons

X. L'élément excité par l'énergie des rayons X réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X en revenant à son état fondamental ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique de chaque élément dont est composé l'échantillon. Les analyses de ce travail ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'UPMC à Paris, sur un appareil de type Xepos, Ametek, équipé d'un tube à fenêtre à rayons X de 50 W pour exciter les échantillons. L'analyse élémentaire est réalisée sur environ 200 mg d'échantillon en poudre.

3- 2- 5- Technique de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) ont conçu un modèle d'adsorption multicouches pour rendre compte des spécificités de la physisorption. La BET est une technique d'adsorption de l'azote permettant de déterminer la surface spécifique et le volume poreux. Les quantités de gaz adsorbées sur l'échantillon, à basse température (77K) sous différentes pressions, permettent d'estimer V_m qui représente le volume de molécules nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire et qui est déduit de la pente de la fonction BET (Équation 5).

$$f\left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{P}{V(P_0 - P)}$$

Équation 5

où V est le volume adsorbé, P , la pression environnante et P_0 la pression de liquéfaction du gaz à la température de l'isotherme. En effet, la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette courbe donne $\frac{1}{V_m}$. Cette courbe est obtenue à partir du tracé de l'isotherme d'adsorption, via une extrapolation du plateau de l'isotherme à $\frac{P}{P_0} = 0$. Avant de commencer l'expérience, les solides (entre 100 et 150 mg) sont dégazés sous vide à température ambiante ($2 \cdot 10^{-6}$ torr) pendant une nuit pour éliminer toute l'eau qui aurait pu être adsorbée. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été réalisés au laboratoire de Catalyse, Energie et Procédés (ICPEES) de Strasbourg, sur un appareil Micromeritics ASAP 2420. La surface spécifique (S_{BET} en m^2/g) et la taille de pore moyen ont été calculés en utilisant les méthodes BET et BJH, respectivement.

3- 3- La bagasse de canne à sucre

Environ 160 millions de tonnes de bagasse de canne à sucre, principal déchet de l'industrie sucrière, sont générés par an au Brésil (chiffres de 2008). Or, la principale valorisation de ce déchet est à l'heure actuelle énergétique, via sa combustion, ce qui laisse une bonne marge vis-à-vis de sa valorisation. Comme la biomasse en général, la bagasse de canne à sucre est un composé lignocellulosique contenant aussi quelques résidus inorganiques. Nous avons choisi d'étudier en détail cette bagasse, en commençant par déterminer sa composition via différentes analyses, puis en l'utilisant dans la synthèse de nos zéolithes.

3- 3- 1- Etude structurale de la bagasse de canne à sucre

Pour commencer, nous avons cherché à déterminer quels grands ensembles composent la bagasse de canne à sucre fournie par Petrobras, que nous avons utilisée tout au long de ce travail. Toutefois, comme toute biomasse lignocellulosique (Figure 34), elle est susceptible de se décomposer en ses éléments monomériques après traitements acides ou basiques. Cependant, ce qui nous intéresse dans ce travail, c'est de pouvoir identifier précisément ces éléments et d'être capable de les quantifier. Ainsi, nous avons utilisé deux stratégies distinctes, la première s'est focalisée sur l'étude des fibres de la bagasse, la seconde sur la composition des solutions obtenues après différents traitements qui seront détaillés dans ce paragraphe.

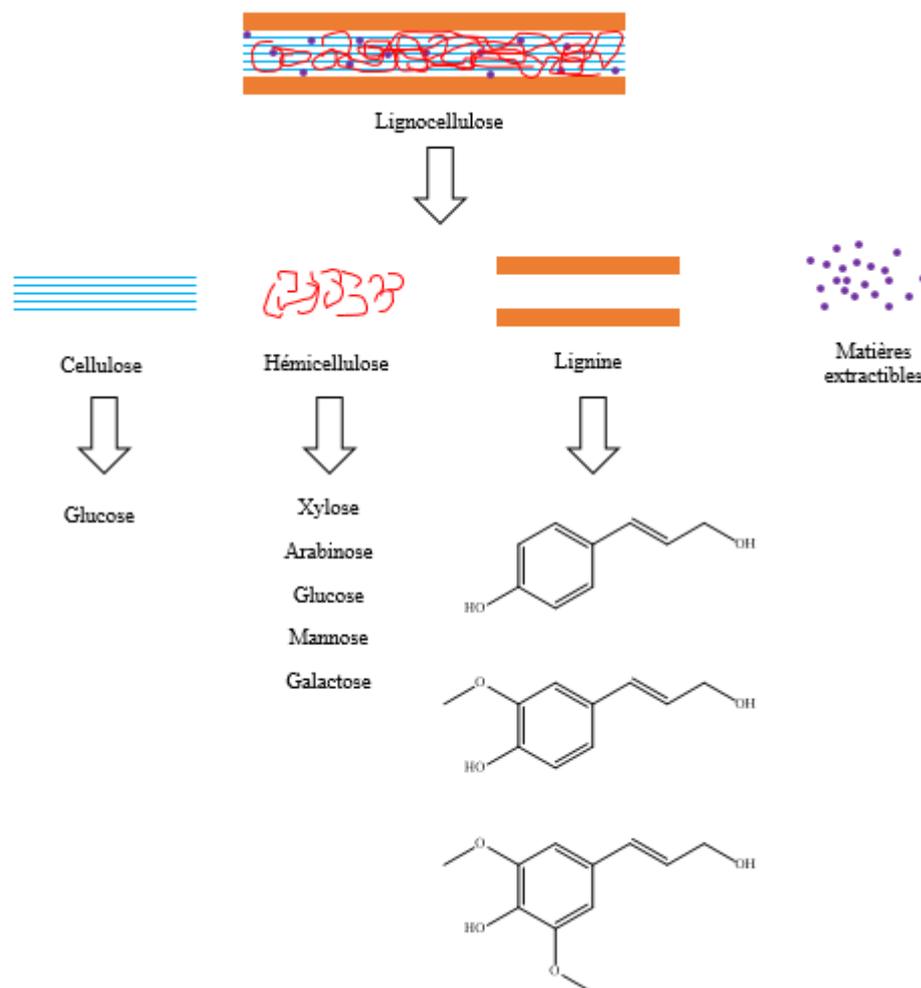


Figure 34 : schéma simplifié de la composition de la biomasse

Pour cela, une analyse thermogravimétrique décrite en Annexe 2 a été réalisée au Brésil sur cette bagasse native et donne les résultats suivants (Figure 35) : **trois grands stades de décomposition** sont ainsi mis en évidence. Grâce à l'analyse thermique différentielle, ces stades sont clairement identifiés et les pertes en masse sont lisibles directement sur la courbe thermogravimétrique. Le premier, identifié à une température inférieure à 100°C, est lié à la perte d'eau (perte massique de 3,4 %), et est nommé R1. Une deuxième zone de décomposition, R2, est observée entre 100 et 250°C avec une perte de masse de 9,5 % liée aux composés organiques extractibles. La troisième phase est observée entre 250 et 800°C, et correspond à la décomposition des composés organiques (cellulose, hémicellulose et lignine) avec une perte de masse de 70,9 %. Nous distinguerons trois zones dans cette phase, R3 (28,2%) comprise entre 250 et 330°C, qui correspond à la dégradation de l'hémicellulose, R4 (36,6%), entre 330 et 430°C, repère la dégradation de la cellulose, et R5 (6,1%) de 430 à 800°C, équivaut à la

dégradation de la lignine. La masse résiduelle de 15,6% en fin de processus analytique, aux environs de 800°C, correspond à la fraction inorganique non calcinée, et récupérée, de la bagasse après ce traitement. Ce découpage en 5 zones thermiques distinctes est propre à la bagasse de canne à sucre, les différences se faisant par les valeurs en pertes massiques qui renseignent sur sa composition.²⁵⁴

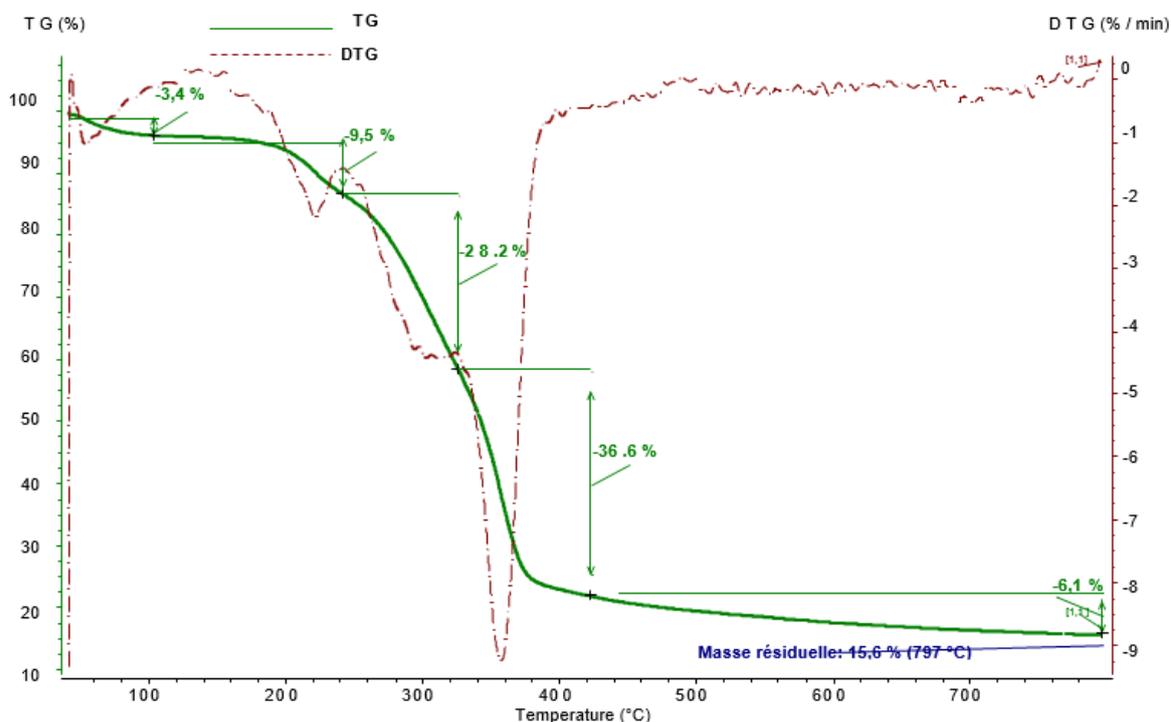


Figure 35 : courbes TC-DTG de la bagasse native

Nos collègues brésiliens ont déjà mis en évidence la composition détaillée de cette même bagasse native.²¹⁶ Ainsi, et sans grande surprise, les résultats de cette analyse compositionnelle (Tableau 10) mettent en évidence que cette même bagasse traitée à l'acide contient environ 70% de lignine, cellulose et hémicellulose. Ces résultats bromatologiques révèlent également que la bagasse est très riche en polysaccharides (cellulose et hémicellulose), représentant près de 90% de sa composition lignocellulosique.

²⁵⁴ M. L. dos Santos, O. J. De Lima, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, P. S. Calefi, *Quím. Nova* 34 (2011) 507-511

Analyse physico-chimique	Moyenne (3 expériences)
Humidité (%)	8
Cendres (%)	1
Protéines (%)	5
Extraits à l'éther (%)	1
Hydrates de carbone (%)*	16
Fibres insolubles après traitement acide (%)	70
- Hémicellulose (%)	30
- Cellulose (%)	33
- Lignine (%)	7
Valeur calorique totale (Kcal/100g)	90

* hors fibres insolubles

Tableau 10 : analyse bromatologique de la bagasse native²⁵⁵

Au cours de notre étude, les fibres de bagasse ont subi divers traitements acides ou alcalins. Pour une comparaison au plus proche de la fibre obtenue après ces traitements, la bagasse « native » a été lavée à l'eau distillée à 50°C, et ce jusqu'à ce que la présence d'hydrates de carbone libres ne soit plus détectée par ESI-MS. Le résidu obtenu a été analysé par TG-DTG (Tableau 11) et les résultats montrent la quasi absence de perte de masse de ces matières extractibles à l'eau distillée (R2), signe qu'elles ont été retirées par simple lavage. En effet, en comparant ces résultats avec ceux de la bagasse native pour la région entre 175 et 225°C, la perte en masse passe de 9,6 à 0,2%. Il est intéressant de remarquer que les mêmes zones de température de pertes massiques sont observées via cette analyse, et cela, quel que soit le traitement.

Comme les traitements acides et basiques réalisés au Brésil l'ont été à différentes concentrations sur deux temps différents (30 min et 60 min), une expérience à « blanc » a également été conduite. En effet, il suffit de laisser la même quantité de bagasse dans de l'eau distillée pendant le même temps. Les résultats sont également présentés dans le Tableau 11. La

²⁵⁵ a) O. Zenebon, N. S. Pascuet « Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos », 4^{ème} édition Instituto Adolfo Lutz (2005) ; b) « Official Methods of Analysis of AOAC International » (Supplement), 16^{ème} édition, Eds P. Cunniff, AOAC International (1996)

conclusion pouvant être tirée de ces différents résultats est que par simple mélange à de l'eau distillée, toutes les matières extractibles sont retirées, car la perte massique sur la zone R2 est quasiment nulle pour les trois expériences considérées. Par proportionnalité, si la perte massique en cellulose est plus marquée quand les matières extractibles ne sont plus présentes (après lavage), ceci s'explique par le fait que les matières extractibles ne contiennent pas ou peu de cellulose. Après lavage, la bagasse obtenue n'est d'ailleurs quasiment composée que de saccharides.

Tableau 11 : résultats TG-DTG comparant bagasse native et bagasses dont les matières extractibles sont retirées

Bagasse de canne à sucre	R1 (%) >100°C	R2 (%) 100-250°C	R3 (%) 250-330°C	R4 (%) 330-430°C	R5 (%) 430-800°C	Masse résiduelle (%) ~800°C
Native	3,4	9,5	28,2	36,6	6,1	15,6
Lavée (eau distillée 50°C)	3,6	0,2	25	54,1	5,3	11,8
Mélangée (30 min eau distillée)	1,6	0,3	26,1	56,8	4,4	-
Mélangée (60 min eau distillée)	1,8	0,2	20,8	56	4,3	17

Une étude similaire par thermogravimétrie a été menée sur les échantillons après hydrolyse et les résultats sont présentés dans le Tableau 12. De fortes concentrations en acide et en base de 0,5 M et 1 M ont été employées dans le but de solubiliser au maximum les polymères de cellulose et d'hémicellulose. D'ailleurs, les résultats prouvent que toute l'hémicellulose est dégradée,²⁵⁶ c'est-à-dire qu'elle passe en solution, dès que le traitement égale ou dépasse une concentration de 0,5 M en acide chlorhydrique ou de 10⁻¹ M en soude. Le

²⁵⁶ a) R. Katzen, D. J. Schell, « Biorefineries - Industrial Processes and Products » Eds B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, Wiley-VCH, Allemagne (2006) 129-138 ; b) F. Carneiro, L. C. Duarte, F. M. Girio, *J. Sci. Indus. Res.* 67 (2008) 849-864

phénomène s'explique par le fait que les atomes d'hydrogène électrophiles attaquent l'oxygène glycosidique de l'unité anhydroglucopyranose, ce qui entraîne la rupture en chaîne des polysaccharides. C'est pour cela qu'il n'y a plus aucune dégradation thermique dans la zone R3 au-delà de ces concentrations. Par ailleurs, pour ces solutions concentrées, la région R4, imputable à la dégradation de la cellulose, semble la plus affectée par l'augmentation de la perte de masse, qui passe de 60% à 80% (environ) en conditions acides, et de 55% à 70%, en conditions alcalines. En plus, les résultats démontrent que quel que soit le temps du traitement de la biomasse, les effets ne changent quasiment pas car les pertes massiques générées sont sensiblement les mêmes. C'est pour cela qu'à partir de ces résultats, nous partons du postulat que les traitements, qu'ils soient réalisés pendant 30 min ou 24h, ont un effet similaire. Les données ainsi récupérées seront alors représentatives d'un traitement. Les traitements en deçà de 0,5 M pour l'acide, et de 10^{-1} M pour la soude, ont la même efficacité qu'un simple « trempage » à l'eau distillée, les dégradations thermiques étant sensiblement les mêmes et indiquant donc que la fibre récupérée est altérée similairement avec ces traitements.

Tableau 12 : analyses TG-DTG sur les fibres traitées à l'HCl et au NaOH

Bagasse de canne à sucre	R1 (%) >100°C	R2 (%) 100- 250°C	R3 (%) 250- 330°C	R4 (%) 330- 430°C	R5 (%) 430- 800°C	Masse résiduelle (%) ~800°C
10^{-3} M HCl (30 min)	2,1	0,1	22,8	59,5	3,7	11,7
10^{-3} M HCl (60 min)	2,2	0,1	25,0	57,4	3,6	11,6
10^{-2} M HCl (30 min)	1,2	0,7	27,7	53,6	4,8	11,9
10^{-2} M HCl (60 min)	1,3	0,4	26	54,8	5,5	12
10^{-1} M HCl (30 min)	5,4	0,2	18,9	55,5	9,8	10,2
10^{-1} M HCl (60 min)	2,2	0,8	23,1	58,5	3,4	11,9
0,5 M HCl (30 min)	1,1	0,3	-	77,9		15,1
0,5 M HCl (60 min)	1	0,3	-	82,7	3,9	11,8
0,5 M HCl (5h)	2,4	0,4	-	81,5	4	11,8
0,5 M HCl (24h)	3,7	0,2	-	78,5	5,4	12,2
1,0 M HCl (30 min)	1,5	0,3	-	80,6	5,1	12,4
1,0 M HCl (60 min)	1,2	0,3	-	80,4	5,3	12,8

1,0 M HCl (5h)	1	0,3	-	82,4	3,9	12,4
1,0 M HCl (12h)	3,6	0,5	-	75,5	5,4	15
1,0 M HCl (24h)	3,9	0,2	-	77,2	5,1	13,6
10 ⁻³ M NaOH (30 min)	5,1	0,2	20,6	54,8	5,1	14,2
10 ⁻³ M NaOH (60 min)	5,2	0,2	20,3	55,5	4,7	14
10 ⁻² M NaOH (30 min)	5,4	0,2	18,9	55,5	9,8	10,2
10 ⁻² M NaOH (60 min)	5,1	0,1	19,8	53,1	5,6	15,8
10 ⁻¹ M NaOH (30 min)	5,6	0,1	-	72,6	6,1	15,6
10 ⁻¹ M NaOH (60 min)	5,8	0,2	-	66,2	5,8	22
0,5 M NaOH (30 min)	5,7	0,9	-	58,3	11,4	23,1
0,5 M NaOH (60 min)	5,4	0,3	-	61,9	8,9	23,4
1,0 M NaOH (30 min)	2,6	0,3	-	69,4	6,1	21,6
1,0 M NaOH (60 min)	3,1	0,3	-	66,3	7,7	22,6

Des « rendements massiques » ont ainsi été déterminés (Équation 6) :

$$R_m = \frac{m_{initiale} - m_{finale}}{m_{initiale}} * 100$$

Équation 6

Ils mettent en relation la masse de l'échantillon de départ et celle de l'échantillon obtenu, plus ce rendement est important, plus la perte en masse est significative. Les résultats pour chacun des traitements réalisés pendant 30 min sont répertoriés dans la Figure 36. Ces résultats confirment ceux des analyses thermogravimétriques, c'est-à-dire que pour des concentrations égales ou supérieures à 0,5 M en acide ou en base, dans les conditions de température étudiées, la perte en masse est la plus significative avec, dans le même temps, des quantités d'extraits récupérés les plus importantes. En effet, en deçà de ces conditions-là, les effets en terme de perte de masse et de gain massique de l'extrait récupéré sont quasiment les mêmes après un traitement acide, un traitement alcalin ou un simple traitement à l'eau. A concentration comparable, l'effet du traitement basique sur la bagasse semble plus drastique que celui de

l'acide, en effet, plus la concentration est importante et plus la masse d'extrait formé diminue, ce qui entraîne l'augmentation du rendement d'hydrolyse, de 46% environ contre 25% sous conditions acides, corrélée avec l'augmentation de l'extrait formé.

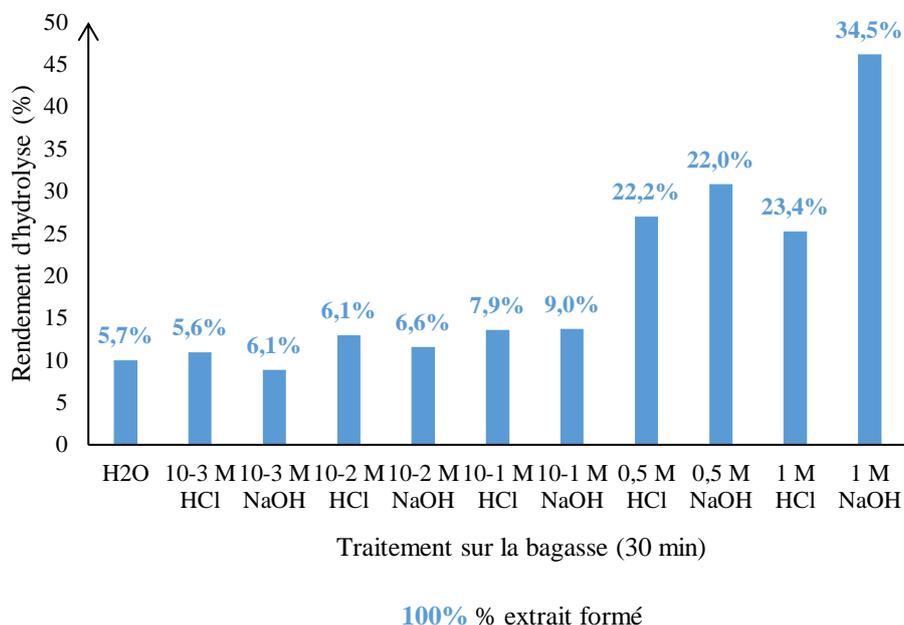


Figure 36 : rendements massiques des différents traitements

Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que plus le traitement réalisé sur cette bagasse de canne à sucre est drastique, plus il y a de possibilités de retrouver les composés élémentaires des polysaccharides, de la bagasse, en solution. Il s'agit notamment de ceux de l'hémicellulose, comme le xylose, le mannose, le galactose, ou l'arabinose et dans une moindre mesure, celui de la cellulose, le glucose. D'ailleurs, la littérature met en évidence que les solutions d'hydrolyse de la bagasse de canne à sucre contiennent de nombreux hydrates de carbone.^{257,258} Pour cela, il était intéressant de réaliser des analyses sur les solutions d'hydrolyse.

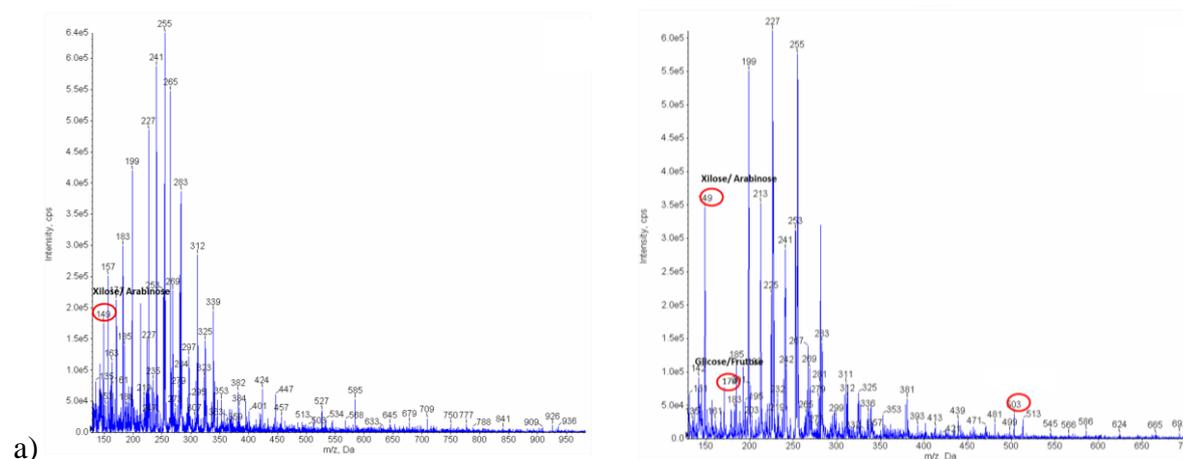
Pour avoir une idée plus précise de cette composition en polysaccharides, nos partenaires au Brésil ont réalisé une étude par LC-MS/MS (par ionisation par électro spray ou

²⁵⁷ S.Y. Ou, Y.L. Luo, C.H. Huang, M. Jackson, *Innov. Food Sci. & Emerg. Technol.* 10 (2009) 253-259

²⁵⁸ W.-H. Chena, S.-C. Yea, H.-K. Sheenb, *Applied Energy* 93 (2012) 237-244

ESI) sur les solutions après traitement de la bagasse. Cette technique permet, dans un premier temps, de séparer les ions en solution avant qu'ils n'arrivent au spectromètre de masse. Chaque ion est nébulisé (ou pulvérisé) à pression atmosphérique, sous l'effet d'un champ électrostatique intense et d'un chauffage, qui provoque la vaporisation du solvant. L'hydrolysat testé est préalablement neutralisé sur une résine anionique et lyophilisé jusqu'à obtenir un poids constant. L'analyse de masse ESI(-) donne les résultats suivants (Figure 37). Elle révèle que le seul produit détecté pour un traitement acide à 0,1M est un pentose de $m/z = 149$, ce qui pourrait correspondre au xylose et/ou à l'arabinose, alors que pour l'hydrolysat à 0,5 M d'HCl, nous retrouvons des pentoses ($m/z = 149$) et des hexoses ($m/z = 179$), qui pourraient être soit le glucose et/ou le fructose. Ceci confirme bien les observations des analyses précédentes, à savoir que dès que le traitement est suffisamment drastique, alors les polyoses de la bagasse native sont rompus, et plus d'éléments les composant sont retrouvés en solution.

Pour le traitement alcalin, quelle que soit la concentration en soude de la solution d'hydrolyse (0,1 M, 0,5 M ou 1 M), les signaux des pentoses, des hexoses et du saccharose ne sont pas du tout retrouvés dans les spectres d'analyse des extraits obtenus car les pics des ions $m/z 149 [M-H]^-$ et des ions de $m/z 179 [M-H]^-$ ne sont pas observés. En revanche, les expériences mettent en évidence la présence d'ions de $m/z 163, 193, 225$ et 255 en majorité. Une autre analyse, en Annexe 2, réalisée un peu différemment donne d'ailleurs des résultats complémentaires à ceux-ci.



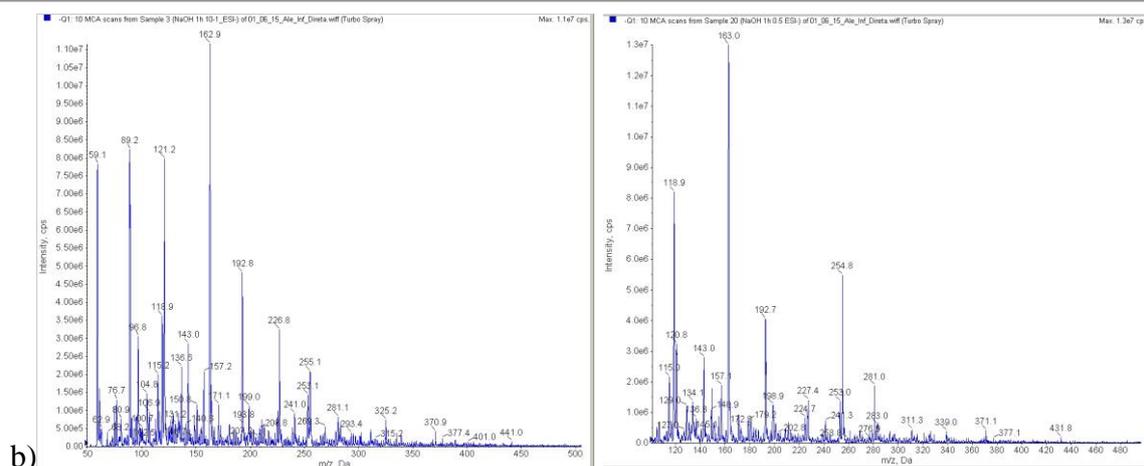


Figure 37 : spectres ESI(-) des hydrolysats a) traitements HCl à 0,1 M (gauche) et à 0,5 M (droite) b) traitements NaOH à 0,1 M (gauche) et à 0,5 M (droite) (traitements pendant 60 minutes)

Afin d'identifier les structures possibles de ces deux ions de m/z 163 et 193, ils ont ensuite été fragmentés (Figure 39). D'après la littérature, plusieurs groupes s'accordent à dire que l'hydrolyse basique entraîne principalement la dégradation de la lignine dans la biomasse.^{259,217} Pour rappel, la lignine est un polymère complexe d'unités phénoliques ou monolignols, composé essentiellement de 3 briques issues de la biotransformation de la phénylalanine en phénylpropanoïdes (Figure 38).

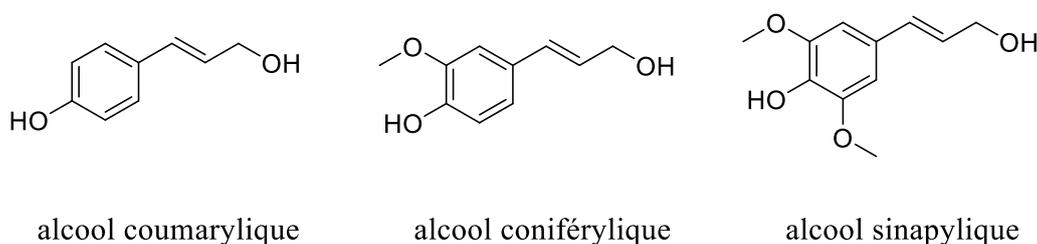


Figure 38: trois ligniols majoritaires de la lignine

Même si les résultats de la fragmentation ne sont pas concluants car différents de ceux présentés dans la littérature,²⁶⁰ nous pensons que l'ion de rapport $m/z = 163$ pourrait être attribué

²⁵⁹ a) P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3713-3729 ; b) C. E. Wyman, S. R. Decker, M. E. Himmel, J. W. Brady, C. E. Skopec, L. Viikari « Polysaccharides, structural diversity and functional versatility » 2nd Ed, Eds S. Dumitriu, CRC Press, 43 (2004)

²⁶⁰ SciFinder, spectral data from Wiley Subscription services

à l'acide coumarique ($-H^+$), et celui de rapport $m/z = 193$ à l'acide coniférylique (ou férulique) ($-H^+$). L'ion de rapport $m/z = 225$, quant à lui, pourrait être associé à l'acide sinapylique (ou sinapique) légèrement modifié, avec une possible perte de sa double liaison. On retrouverait ainsi les trois acides carboxyliques liés aux alcools à l'origine de la formation de la lignine.²⁶¹ Ceci s'explique certainement par le fait que le traitement acide appliqué pour que la solution basique retrouve la neutralité entraîne certainement la modification de ces molécules. Par ailleurs, l'ion de $m/z = 255$ pourrait être, lui, associé à une structure du même type que la précédente (m/z de 225) et portant un méthoxy supplémentaire.

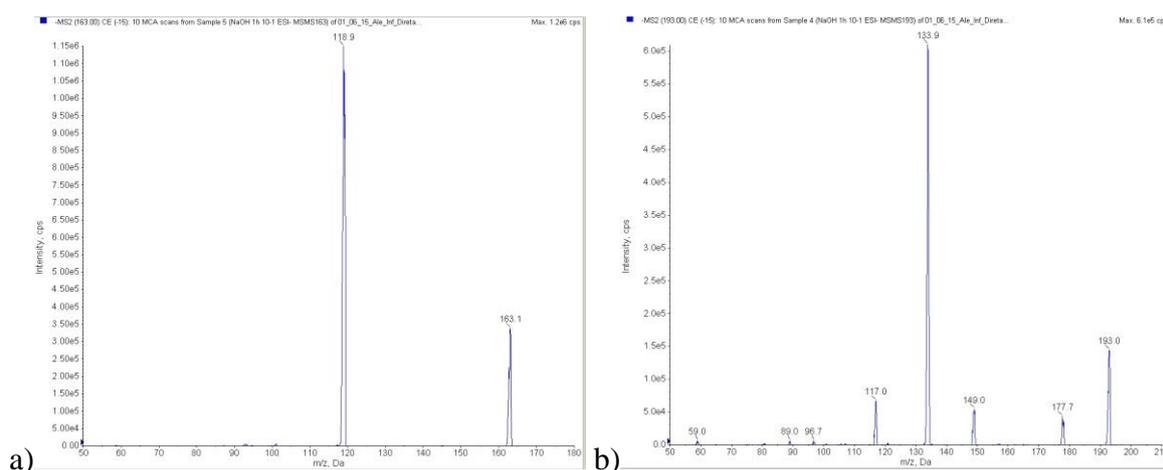


Figure 39 : fragmentations ESI (-) de a) l'ion de $m/z = 163$ b) l'ion de $m/z = 193$

Les résultats présentés ici ont prouvé que les hydrolyses acide et basique conduisent à des extraits de compositions différentes. Après l'hydrolyse acide, nous avons observé la présence de grandes quantités de saccharides en solution comme le glucose et le xylose. En revanche, l'analyse de l'hydrolysate basique a permis de détecter la présence d'autres monomères, des dérivés phénoliques issus de la lignine. Ces résultats peuvent être expliqués par la labilité des résidus monosaccharides glycosidiques entre les polymères de cellulose et d'hémicellulose dans les conditions acides utilisées. Dans le cas de l'hydrolyse basique, la présence de groupements ester sur les monomères de la lignine explique certainement cette réactivité. En effet, la dégradation de la lignine explique la présence de l'acide coumarique et de l'acide férulique dans l'extrait analysé.

²⁶¹ P. M. Dey, J. B. Harborne « Plant Biochemistry », Academic Press, Bath (1997) 408-409

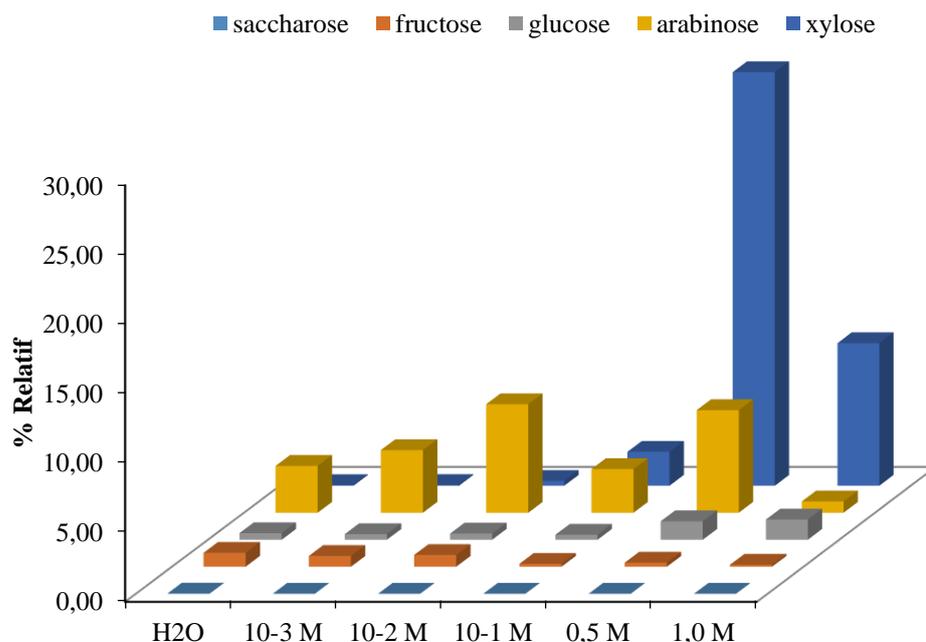


Figure 40 : quantification par LC-MS de 5 monosaccharides présents dans les hydrolysats acides (traitement pendant 60 min)

L'analyse qualitative et quantitative a été réalisée par LC-MS/MS à partir des hydrolysats acides à des concentrations (temps de 60 min) préalablement neutralisés avec de la résine cationique et lyophilisé. Cette analyse a permis de détecter et de quantifier la présence de monosaccharides (fructose, xylose, glucose, saccharose et arabinose) selon une procédure développée et optimisée au Brésil. La Figure 40 montre le pourcentage des monomères libérés durant l'hydrolyse afin d'évaluer l'impact réel des différents traitements dans la libération de sucres. Pour un traitement à 0,1 M de HCl, nous commençons à détecter de petites quantités de xylose dans l'hydrolysat, signe que l'hémicellulose commence à s'ouvrir. Pour un traitement à 0,5 M de HCl, plus de saccharides sont retrouvés, même si le xylose prédomine toujours. Cela démontre que les concentrations en acide utilisées sont suffisantes pour hydrolyser des polymères tels que de l'hémicellulose, ce que les résultats de TG-DTG confirment. Le seul bémol que nous apportons aux résultats de cette étude est que nous ne sommes pas certains que ces monomères proviennent directement de la dégradation des polymères, ils peuvent en effet provenir d'oligosaccharides, plus facilement décomposés dans ces conditions. La quantification en monosaccharides présents dans les hydrolysats basiques par la méthode préalablement mise au point, par séparation puis quantification, ne nous a pas permis d'obtenir des résultats

exploitables (Annexe 2). En effet, l'intensité des signaux des monosaccharides dans la figure obtenue est inférieure au seuil de quantification par chromatographie en phase liquide.

Pour conclure, les analyses réalisées sur les fibres et les solutions après traitement de la bagasse nous apportent différentes informations. Le traitement par hydrolyse acide, suffisamment drastique, met clairement en évidence que ce sont principalement des monosaccharides qui sont produits, leur quantification prouvant d'ailleurs la présence en grande quantité de xylose et d'arabinose. Par ailleurs, le traitement par hydrolyse basique met, lui, en avant que la lignine est la principale affectée car nous retrouvons des monolignols en solution, que la technique d'analyse ne nous a malheureusement pas permis de quantifier.

3- 3- 2- Synthèse de H-BEA en présence de bagasse et de ses composés

Avec la mise en évidence des « briques » élémentaires de cette bagasse via l'étude détaillée précédente, tout en nous appuyant sur nos précédents résultats,²²¹ nous avons cherché à savoir si la bagasse affectait la cristallisation de la zéolithe BEA de la même manière que la ZSM-5. Pour cela, nous avons mis en place un protocole de synthèse décrit dans le Chapitre 2, qui intègre de la bagasse, ou des sucres mono-/di-/trimériques (xylose, cellulose, ribose et glucose) et même de la lignine, directement issue du bois. Ces différents matériaux ont ensuite été caractérisés par MEB, DRX, leur acidité a été déterminée par échange isotopique $^1\text{H}/^2\text{D}$ et certains SAR ont été déterminés par XRF. Les images MEB de quelques zéolithes BEA synthétisées (Figure 41) nous prouvent que la morphologie en amas de petits « nuages » (sphériques mal définis) d'environ 200 nm est conservée quelle que soit la stratégie employée. D'après ces premières observations, nous pouvons conclure que la bagasse ne modifie en rien la morphologie nanocristalline de la zéolithe BEA.

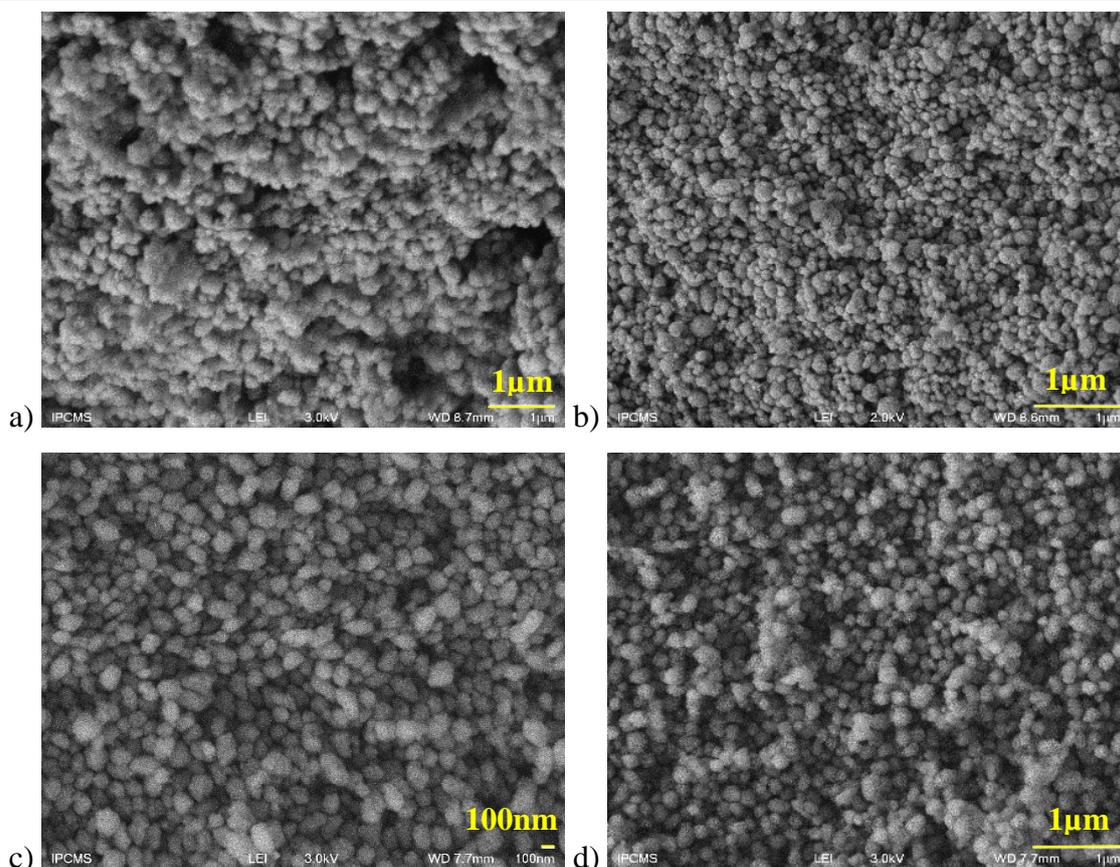


Figure 41 : images MEB de cristallisation de a) BEA_48 b) BEA_B300_48 c) BEA_XYL300_48 et d) BEA_LIG300_48

Cependant, l'étude des diffractogrammes de ces zéolithes nous apporte d'autres informations sur la structure cristalline (Figure 42). Les raies de diffraction propres à la zéolithe BEA sont clairement identifiées dans toutes les zéolithes considérées.²⁶² La seule différence est observée entre 13-15° pour la zéolithe parente (BEA_48) et la zéolithe synthétisée avec de la lignine, car les deux raies de diffraction (004) et (201) sont plus clairement identifiables pour les zéolithes synthétisées avec la biomasse ou des saccharides. Ces deux raies de diffraction sont classiquement retrouvées dans la zéolithe BEA. Il est donc possible que les sucres contenus dans la biomasse, et pas dans la lignine (résidu de bois), influencent la cristallinité de cette zéolithe, ce que prouvent clairement ces diffractogrammes. Par ailleurs, dans toutes nos synthèses, on distingue les raies (103) et (105), spécifiques au polymorphe A de la zéolithe

²⁶² C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, « Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites » 4th revised edition, Elsevier (IZA), Eds M. M. J. Treacy, J. B. Higgins (2001)

BEA, chiral, mais pas du tout les raies (101) et (102), elles aussi spécifiques à cette zéolithe.²⁶³ En poursuivant cette étude avec l'introduction de résidus de biomasse dans cette synthèse, il serait peut-être possible de n'obtenir que le polymorphe chiral A, très intéressant en catalyse, et sans avoir recours à plusieurs OSDAs.

Sur d'autres angles de diffraction, notamment pour la raie (300), nous observons aussi une grande similitude de cristallisation entre la zéolithe parente et la BEA_LIG300_48, signe que la lignine n'affecte pas, ou très peu, la cristallisation de cette zéolithe. Au contraire, les différences observées avec tous les autres échantillons, sauf BEA_RIB300_48 dans ce cas de figure, nous poussent à croire que les sucres ont une forte influence sur cette structure cristalline. En effet, les sucres issus de la bagasse sont susceptibles de passer en solution dans nos conditions de synthèse. Par ailleurs, tous les catalyseurs synthétisés avec des saccharides possèdent des raies de diffraction bien plus définies que la zéolithe parente, c'est notamment le cas de (004), (201) et (401). C'est un signe supplémentaire de leur influence sur la cristallisation de cette zéolithe BEA.

²⁶³ M. Tong, D. Zhang, W. Fan, J. Xu, L. Zhu, W. Guo, W. Yan, J. Yu, S. Qiu, J. Wang, F. Deng, R. Xu, *Sci. Rep.* 5 (2015) doi: 10.1038/srep11521

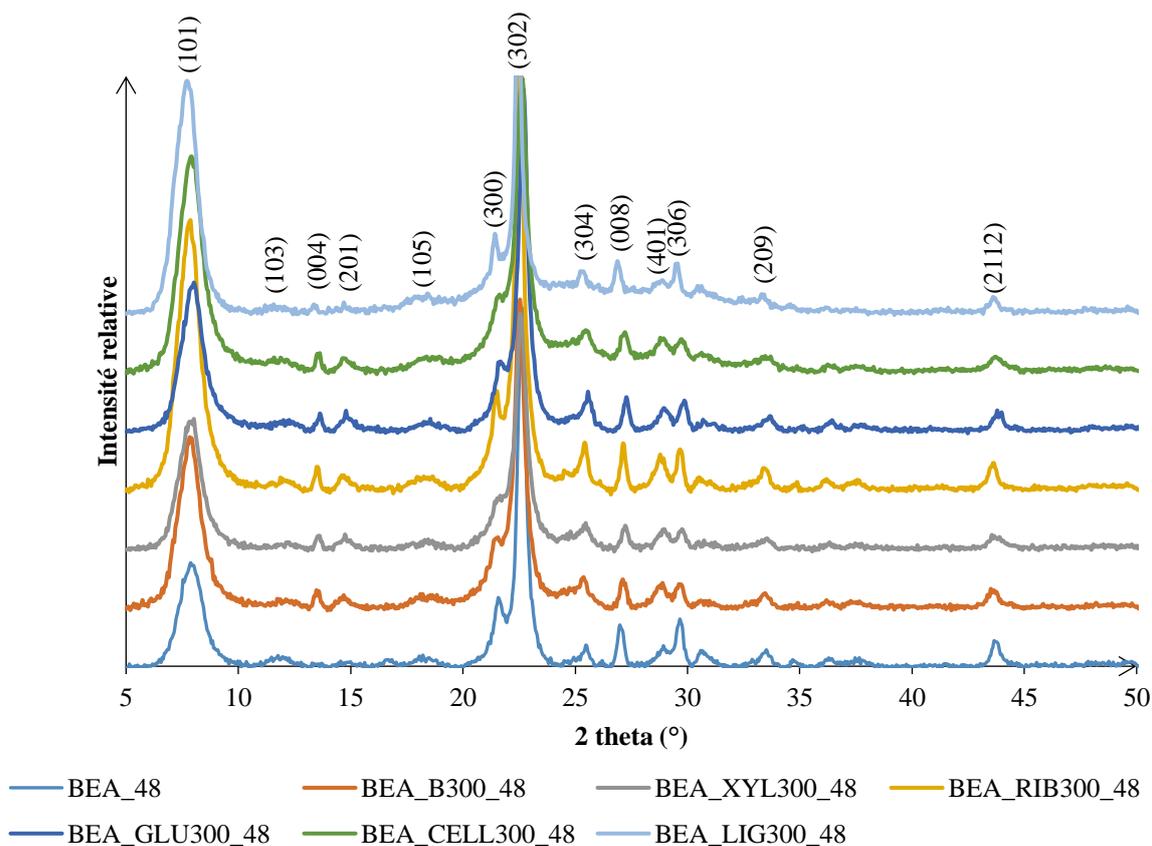


Figure 42 : DRX des zéolithes BEA synthétisées

Les différentes caractérisations que nous avons réalisées sur nos matériaux sont listées dans le Tableau 13. D'après nos conditions de synthèse, toutes les zéolithes ont un SAR théorique de 13, ce qui, par calcul pour une maille élémentaire du cristal BEA conduit à une acidité théorique de Brønsted de 1,44 mmol H^+ /g. Par ailleurs, pour une zéolithe BEA de formule $H_7Al_7Si_{57}O_{128}$, dont le SAR théorique est de 8, possède une acidité correspondante de 1,82 mmol H^+ /g. Nous voyons que nos résultats sont proportionnels aux valeurs théoriques calculées, les différences étant principalement liées au fait que notre technique de titration $^1H/2D$ permet la quantification de tous les protons du matériau, ainsi que divers défauts structuraux de types silanols. D'ailleurs, Louis *et al.* ont récemment montré qu'une surestimation d'un facteur 2 pouvait être obtenue avec cette méthode.²⁶⁴

²⁶⁴ B. Louis, A. Vicente, C. Fernandez, V. Valtchev, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18603-18610

Tableau 13 : acidité de Brønsted nos catalyseurs BEA_x_48 déterminée par échange $^1\text{H}^2\text{D}$ et par calculs

Catalyseur (x =)	-	B300	XYL300	CEL300	CHI300	LIG300
Acidité (mmol H ⁺ /g)	1,67	1,36	2,46	3,39	2,75	2,65
Acidité théorique (mmol H ⁺ /g)	1,36	1,17	1,82	1,82	1,82	1,82
SAR (XRF)	15	19	8 (th.)	8 (th.)	8 (th.)	8 (th.)

* calculées d'après le SAR

Nos catalyseurs ainsi synthétisés et caractérisés ont été engagés dans une réaction d'acylation entre l'acide propanoïque et l'anisole, détaillée au Chapitre 5. L'activité de ces zéolithes BEA a été comparée à celle d'une zéolithe commerciale (Zeochem, nommée BEA_COM) et de trois zéolithes synthétisées par nos collègues de l'Institut de Science des Matériaux à Mulhouse, une microcristalline (BEA_MC), une nanocristalline (BEA_NC) et une dernière avec une morphologie s'apparentant à une « nano-éponge » (BEA_NE) (Tableau 14) et dont la caractérisation (MEB et DRX) est détaillée en Annexe 2. Ces analyses mettent en évidence les différences existantes entre les trois zéolithes considérées. En effet, les deux structures nanocristallines (NC et NE) possèdent une surface spécifique (S_{BET}) bien plus importante que la microcristalline, elle est d'ailleurs quasiment doublée dans le cas de la nano-éponge (997 m²/g contre 588 m²/g pour MC), mais cela aux dépens de l'acidité de Brønsted, plus importante pour BEA microcristalline. L'effet direct de l'augmentation de cette surface est que le volume mésoporeux est plus important dans les BEA nanocristallines. De plus, le SAR établi par IR semble être corrélé directement avec les calculs théoriques d'acidité de Brønsted. L'acidité et la porosité, dont les rôles sont importants en catalyse, vont ainsi être comparées et testées dans cette réaction d'acylation.

Tableau 14 : caractéristiques des zéolithes BEA de Mulhouse

Catalyseur	SAR		BET				Adsorption de pyridine				
	XRF	IR	S _{BET}	S _{EXT}	V _{micro}	V _{méso}	Acidité de Brønsted		Acidité de Lewis		
	(total)	(réseau)	(m ² /g)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	Théo.	Total	Fort	Total	Fort
								150°C	450°C	150°C	450°C
BEA_MC	15	17	588	13	0,22	0,02	925	718	435	168	-
BEA_NC	15	23	726	223	0,24	0,71	650	443	322	336	310
BEA_NE	17	22	977	185	0,3	0,74	690	130	30	176	-

Tout d'abord, les résultats obtenus dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts entre l'anisole et l'acide propanoïque (Figure 43), en présence des trois zéolithes synthétisées à l'IS2M de Mulhouse, prouvent que la morphologie des cristaux est une caractéristique importante, en plus de l'acidité, déterminante dans cette réaction (Figure 44).

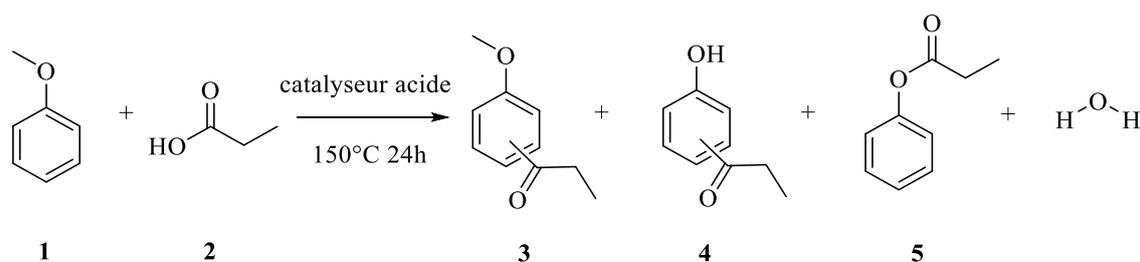


Figure 43 : acylation de Friedel-Crafts entre anisole et acide propanoïque

En effet, la zéolithe BEA_MC, avec l'acidité de Brønsted totale la plus importante (718 $\mu\text{mol/g}$) et une morphologie « classique », permet d'obtenir des résultats de conversion de l'anisole (59%) et de sélectivité en produits d'acylation (respectivement 65% et 62%) très proches de ceux de la zéolithe commerciale. Maintenant, si nous comparons nos zéolithes synthétisées avec des résidus de biomasse et des sucres élémentaires entre elles, nous remarquons que leur morphologie reste proche de celle de BEA_COMM et de BEA_MC. Par contre, les résultats catalytiques dans cette même réaction d'acylation, diffèrent. En effet, même si la présence de bagasse entière, n'affecte que peu la conversion de l'anisole (65%) ou la sélectivité en produits d'acylation (65%), la présence des monosaccharides fait chuter la

conversion (de 51% à 37%), et même à 22% pour un polysaccharide (BEA_CELL300_48). D'ailleurs, fait remarquable, les pentoses que sont le ribose et le xylose permettent de meilleures conversions que les hexoses, le glucose ici et son polymère, la cellulose. En plus, un catalyseur se démarque des autres, en effet, la présence de lignine dans la synthèse de cette zéolithe BEA semble améliorer ses performances catalytiques.

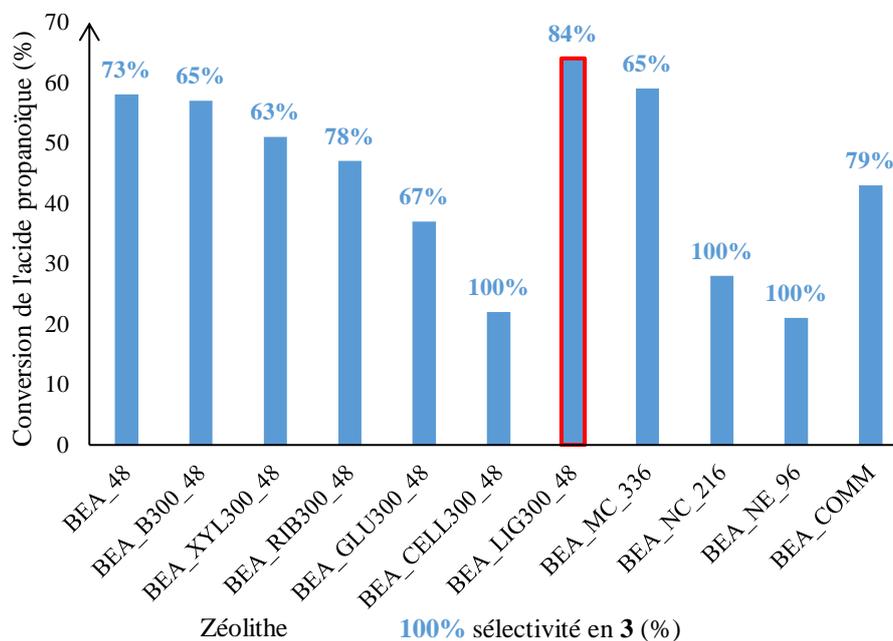
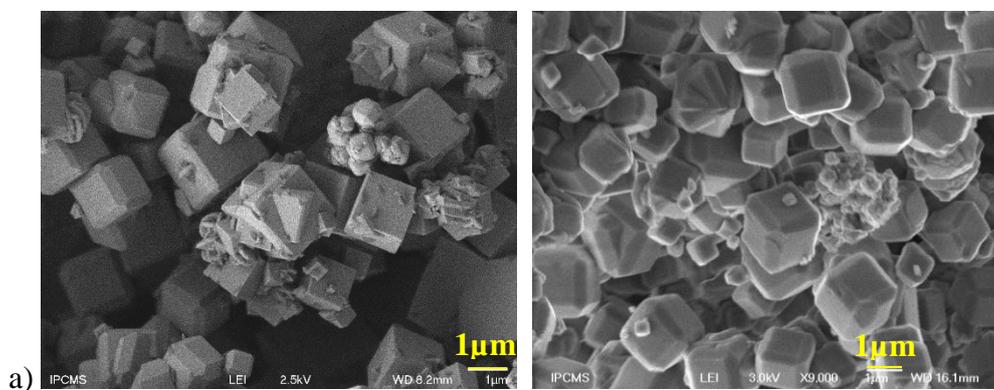


Figure 44 : résultats catalytiques des zéolithes BEA de l'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque

En conclusion, nos zéolithes BEA synthétisées avec des adduits issus de la biomasse ont montré qu'elles n'étaient pas, ou peu, affectées morphologiquement et structurellement par leur présence. Par contre, lorsqu'elles ont été testées catalytiquement dans une acylation de Friedel-Crafts, elles ont montré des différences de performance, signe d'un effet de la présence de ces adduits, autre que leur acidité, similaire, leur porosité, microporeuse ou même leur morphologie cristalline, sensiblement la même. Par ailleurs, certains catalyseurs ont prouvé qu'ils pouvaient être aussi actifs qu'une zéolithe commerciale ; c'est d'ailleurs le cas de notre zéolithe BEA synthétisée avec de la lignine.

3- 3- 3- Synthèses de zéolithes FAU et LTA en présence de bagasse

Nous avons également fait le choix de reproduire une étude similaire sur deux autres structures zéolithiques, Y (FAU) et A (LTA), pour voir si elles pouvaient être ou non altérées par la présence de bagasse de canne à sucre ou de briques élémentaires entrant dans sa composition. Nous avons pour cela commencé par les synthétiser, chacune dans leurs propres conditions, en ajoutant de la bagasse. Les résultats obtenus par microscopie électronique à balayage ou MEB (Figure 45), en absence (à gauche) et en présence (à droite) de bagasse, nous montrent que morphologiquement parlant, la zéolithe LTA n'est pas modifiée en présence de bagasse par rapport à la structure classique de cette zéolithe. En effet, elle présente toujours une morphologie cubique,²³⁸ avec plus ou moins d'intercroissances, et des cristaux de tailles variables. Les arêtes des cubes de la zéolithe A, synthétisée en présence de bagasse, sont un peu moins marquées, signe d'un ralentissement de leur cristallisation, même si la littérature parle plutôt d'un effet du SAR pour une telle observation.²⁶⁵ Par contre, la zéolithe Y présente deux phases cristallines en présence de bagasse (sphères et pyramides), ce qui diffère sensiblement de l'unique phase cristalline propre à cette zéolithe et qui consiste en un assemblage de petites pyramides nanométriques d'une taille comprise entre 400 et 800 nm,²³⁸ ce qui indique que deux phases cristallines cohabitent (Figure 46). Les effets de la présence de bagasse sont bel et bien différents d'une structure zéolithique à une autre, signe que l'interaction n'opère que dans certaines conditions avec des impacts très variés.



²⁶⁵ A. Palcic, B. Subotic, V. Valtchev, J. Bronic, *Cryst. Eng. Commun.* 15 (2013) 5784-5791

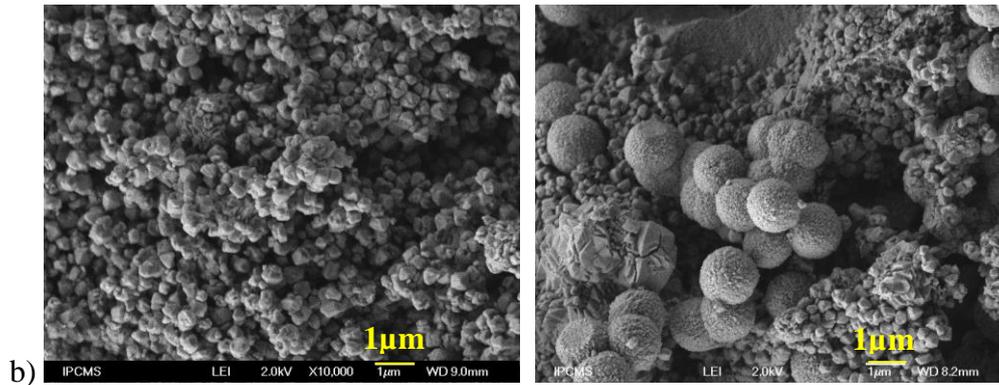


Figure 45 : images de MEB des zéolithes a) LTA et b) Y, en absence (gauche) et en présence de bagasse (droite) pour les mêmes temps de synthèse

La Figure 46 présente les diffractogrammes des zéolithes Y synthétisées dans diverses conditions, avec des temps de synthèse de 5h, 12h, 120h et 168h, en présence ou non de bagasse. Les diffractogrammes sont très parlants pour ces zéolithes, car pour une synthèse de 5h en présence de bagasse, le matériau est presque « amorphe », et cela se distingue par des raies de diffraction plus élargies et non clairement identifiables. Les résultats obtenus nous prouvent bien qu'une transition de la phase cristalline FAU (repérée par *) à une autre phase cristalline (repérée par °) se produit en présence de bagasse, signe d'une modification cristalline de cette zéolithe.²⁶² Par ailleurs, cette deuxième phase cristalline, bien identifiable pour la zéolithe Y_B300_168, est propre à la structure GIS (zéolithe P), structure avec laquelle la zéolithe FAU est métastable.²⁶⁶ En effet, si le temps de synthèse de Y est augmenté, comme on le remarque bien pour Y_12, alors il y a coexistence entre ces deux phases cristallines. Pour conclure à ce stade, nous remarquons que la bagasse modifie le domaine de coexistence des phases cristallines (FAU / GIS), et cela par sa seule présence, alors qu'elle ne semble pas influencer la morphologie de LTA, mais joue peut-être un rôle d'un point de vue microscopique.

²⁶⁶ R. Gläser, J. Weitkamp, « Basic Principles in Applied Catalysis », Ed. M. Baerns, Springer, Germany (2004) p177-178

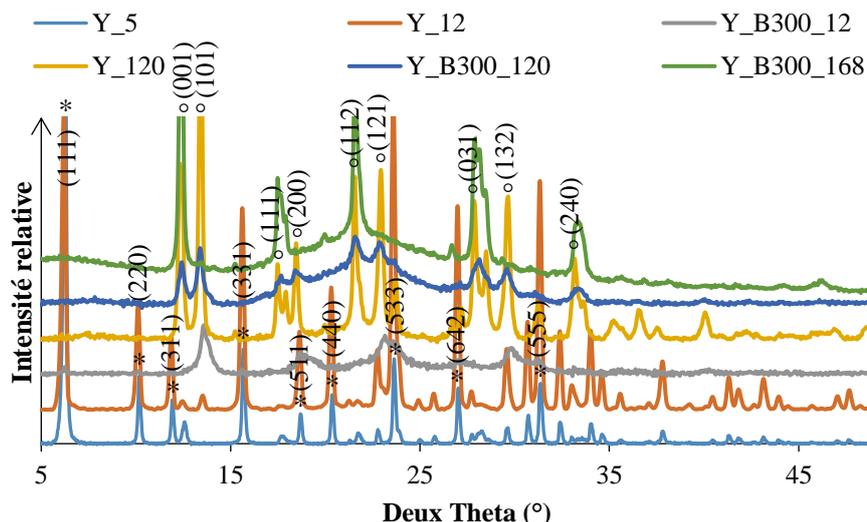


Figure 46 : DRX Y synthétisées dans différentes conditions

Pour cela, en parallèle, nous avons souhaité vérifier si la présence de bagasse pouvait influencer la cristallisation propre de la zéolithe LTA. Pour cela nous avons introduit différentes masses de ce résidu et nous avons comparé leurs résultats en DRX (Figure 47). L'observation de ces diffractogrammes nous permet de mettre en évidence qu'une nouvelle phase cristalline apparaît en présence de bagasse pour la zéolithe LTA, ce que nous ne visualisons pas en MEB. Les nouvelles raies de diffraction qui apparaissent sont caractéristiques de la zéolithe LTL (repérée par α),²⁶² car toutes les autres sont propres à LTA, et cette métastabilité LTA / LTL n'a, semble-t-il jusqu'alors, jamais été décrite.

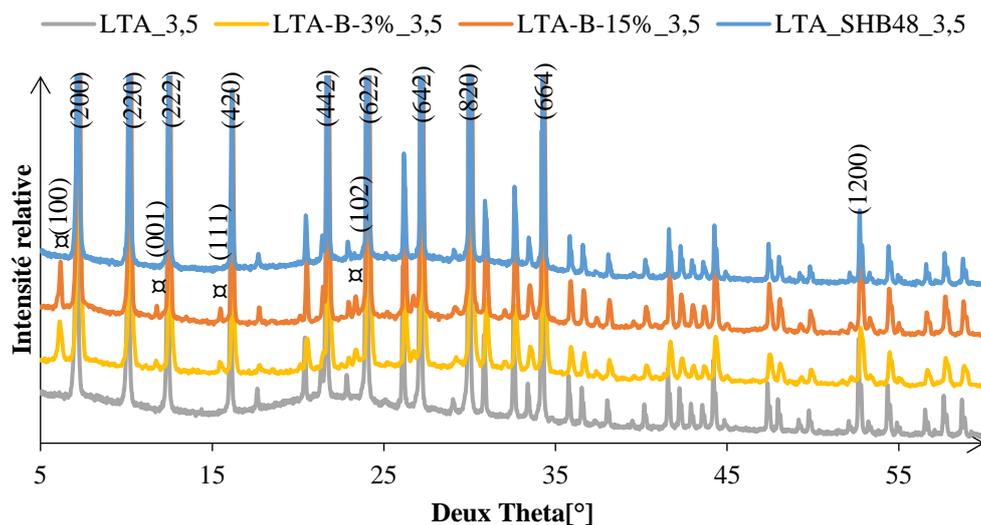


Figure 47 : DRX de zéolithes LTA synthétisées avec des masses différentes de bagasse (%massique basé sur la masse totale de la source d'aluminium) et avec une solution d'hydrolyse

D'ailleurs, quand on regarde de plus près la morphologie de nos zéolithes LTA préparées dans ces conditions (Figure 48 a et b), via la microscopie, nous remarquons la présence de cristaux secondaires dont la morphologie correspond à plusieurs sous-unités nanométriques, qui peuvent être attribuées à la phase LTL. Cette zéolithe est connue pour croître de différentes façons, comme le prouvent les études de Valtchev²⁶⁷ ou de Rimer.²⁶⁸ La présence de cet agent externe que sont ces fibres de biomasse semble influencer la métastabilité entre les phases. A contrario, si une solution alcaline d'hydrolyse de cette même bagasse est utilisée pour la synthèse, la seule présence de la phase LTA est observée (Figure 48 c), ce que confirme d'ailleurs l'analyse DRX précédente. Les cristaux cubiques obtenus avec la solution d'hydrolyse montrent une forte intercroissance, ainsi qu'une perte de cristallinité car les cubes sont bien moins définis, comme cela est d'ailleurs observé dans chaque cas en présence de bagasse. La XRF nous a permis de mettre en évidence que le même SAR est obtenu quel que soit le protocole de synthèse envisagé pour cette zéolithe LTA et qu'il est compris entre 1,60 et 1,67.

²⁶⁷ O. Larlus, V. Valtchev, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3381-3389

²⁶⁸ A. I. Lupulescu, M. Kumar, J.D. Rimer, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 6608-6617

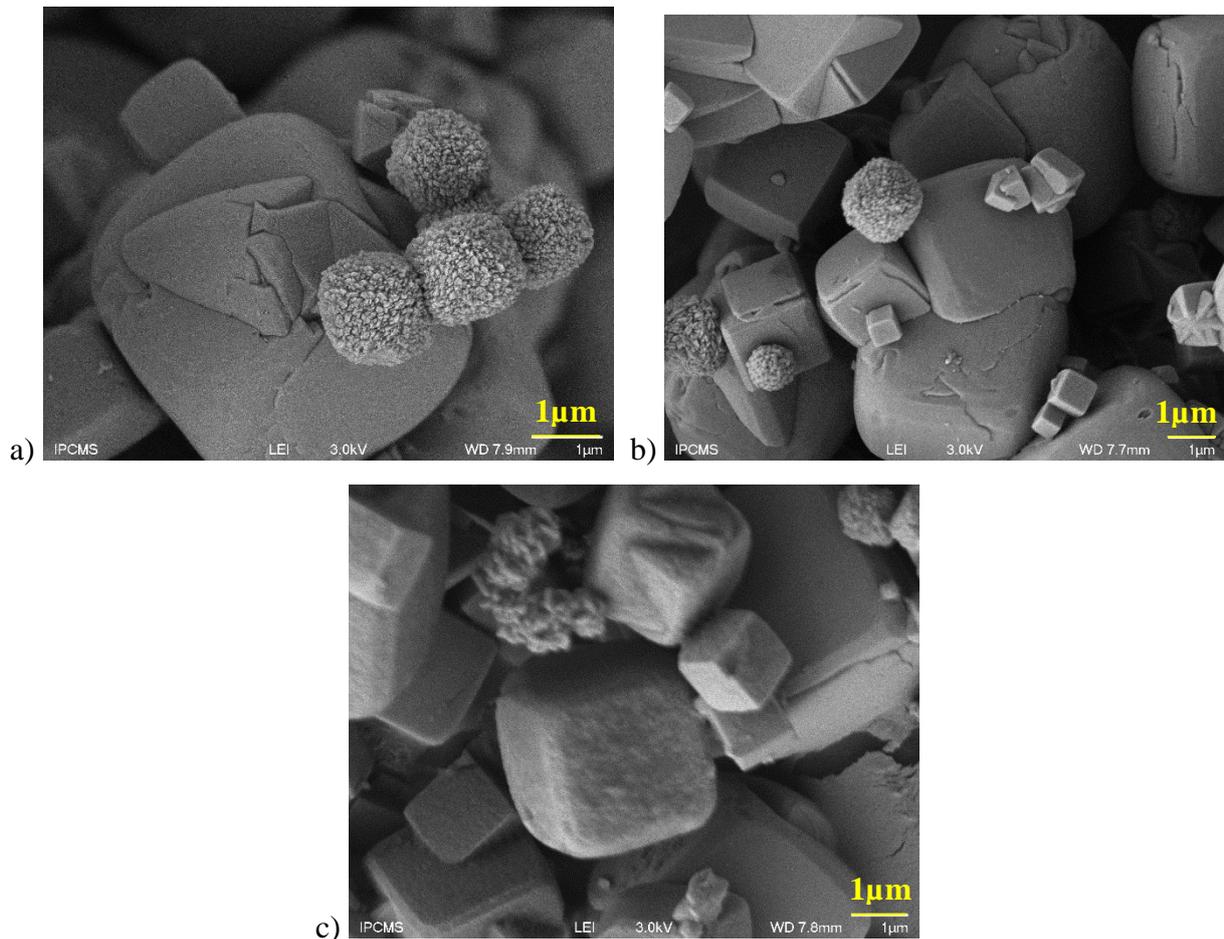


Figure 48 : images MEB de zéolithes a) LTA-B-3%_3,5 b) LTA-B-15%_3,5 et c) LTA_SHB48_3,5

Il est aussi intéressant de constater qu'il y a une évolution notable de la morphologie de notre matériau FAU / GIS lorsque le temps de synthèse est augmenté en présence de bagasse (Figure 49 droite). En effet, les cristaux de GIS, qui ne sont rien d'autre que des assemblages microscopiques des nano-pyramides, prennent petit à petit le dessus sur les autres cristaux. Ces nouveaux assemblages cristallins sont effectivement de plus en plus présents lorsque le temps de la synthèse considérée augmente, ce phénomène étant d'ailleurs corrélé par les diffractogrammes (Figure 46). Ce qui est remarquable pour cette synthèse en présence d'un agent externe supplémentaire, c'est que les sphères formées sont de plus en plus rugueuses, donc plus définies. D'autant plus que nous voyons apparaître des macropores, d'une taille approchant le micron, via l'arrangement original de ces cristaux, aussi à l'origine de mésoporosité intracristalline, et dont la structure est plus détaillée via une analyse par SEM/TEM réalisée au Fritz Haber Institut de Berlin (Figure 50). En comparaison, les mêmes synthèses réalisées sans bagasse n'entraînent pas cette cristallisation particulière et la formation de cette nouvelle architecture (Figure 49 gauche).

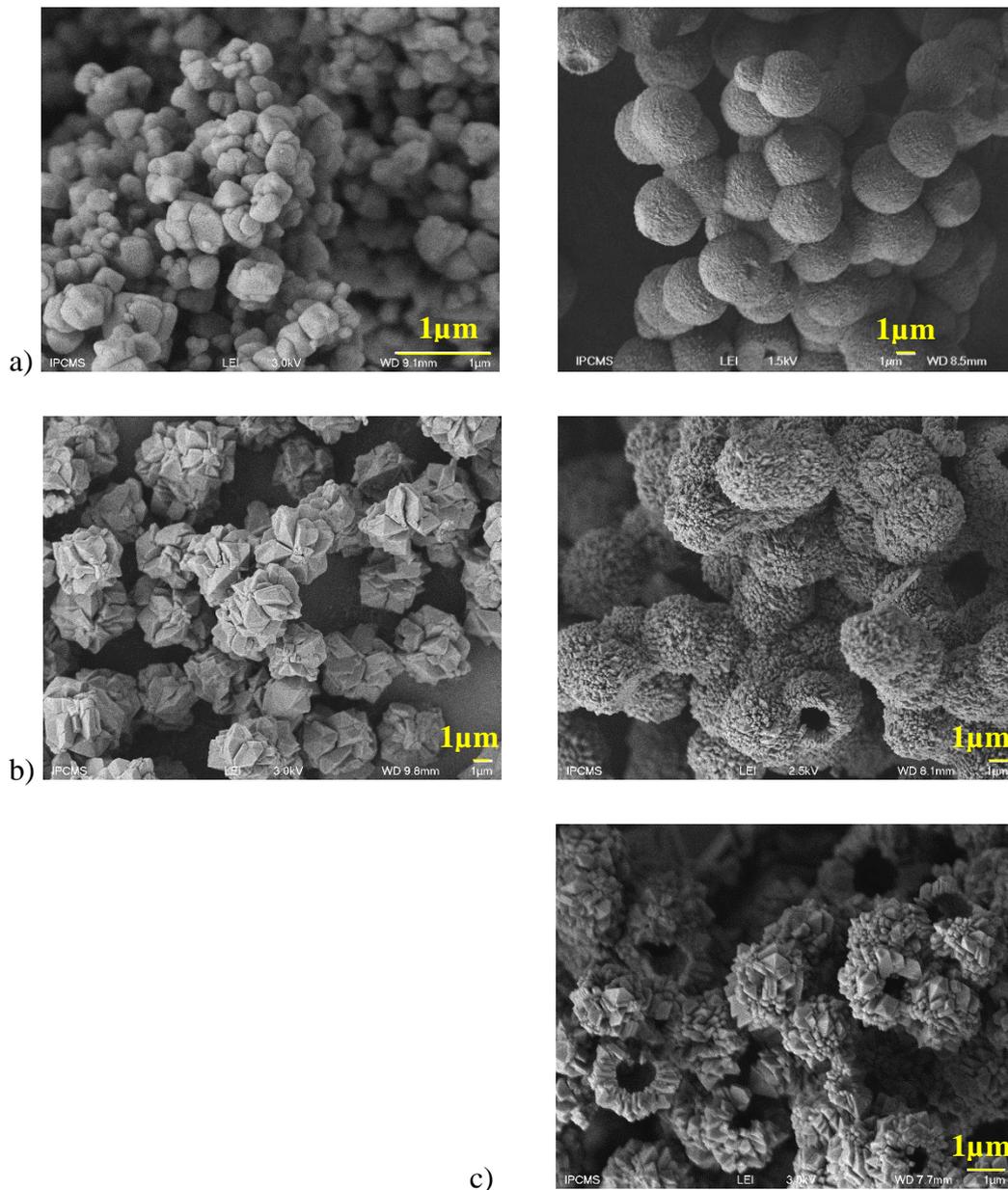


Figure 49 : images MEB zéolithes Y/GIS synthétisées avec bagasse pendant a) 12h b) 120h c) 168h

Finalement, la présence de bagasse de canne à sucre n'altère pas franchement la cristallinité de ces structures FAU et GIS, ni même leurs valeurs de SAR comprises entre 2,89 pour les zéolithes contenant des résidus de biomasse et 2,69 pour la zéolithe de référence. D'après toutes les caractérisations à notre disposition, nous réalisons que la bagasse n'a pas de réel impact sur la composition chimique, ni en termes de taille et de morphologie de cristal. Cependant, les effets que nous avons pu révéler via cette étude sont liés à la modification de la métastabilité entre les structures FAU et GIS pour un temps de synthèse donné, et l'arrangement

très spécifique des cristaux de GIS autour de macropores et que nous n'observons pas sans présence de bagasse.

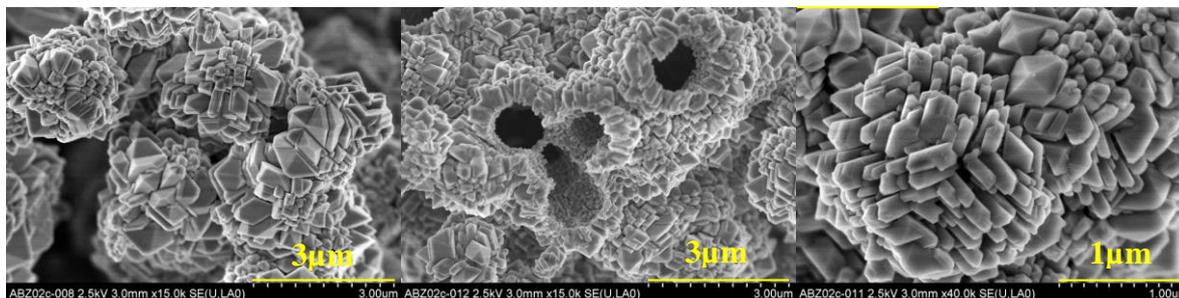


Figure 50 : images TEM de Y_B300_168

Les caractérisations réalisées sur ces deux matériaux (Y et LTA) sont moins nombreuses que celles réalisées pour la zéolithe BEA, car elles sont moins intéressantes en termes d'efficacité en catalyse, donc leurs propriétés et leurs modulations catalytiques ont été laissées de côté par soucis d'efficacité et pourraient être à l'origine de futures recherches. En conclusion, nous observons différents résultats pour chacune des deux structures considérées, signes de cristallisations spécifiques à chacune d'entre elles. En définitive, nous avons remarqué une variation du domaine de métastabilité des zéolithes LTA/LTL et FAU/GIS en présence d'un agent structurant supplémentaire issu de la biomasse.²⁶⁹ La bagasse influence donc la croissance cristalline de manière très différente en fonction de la structure considérée.

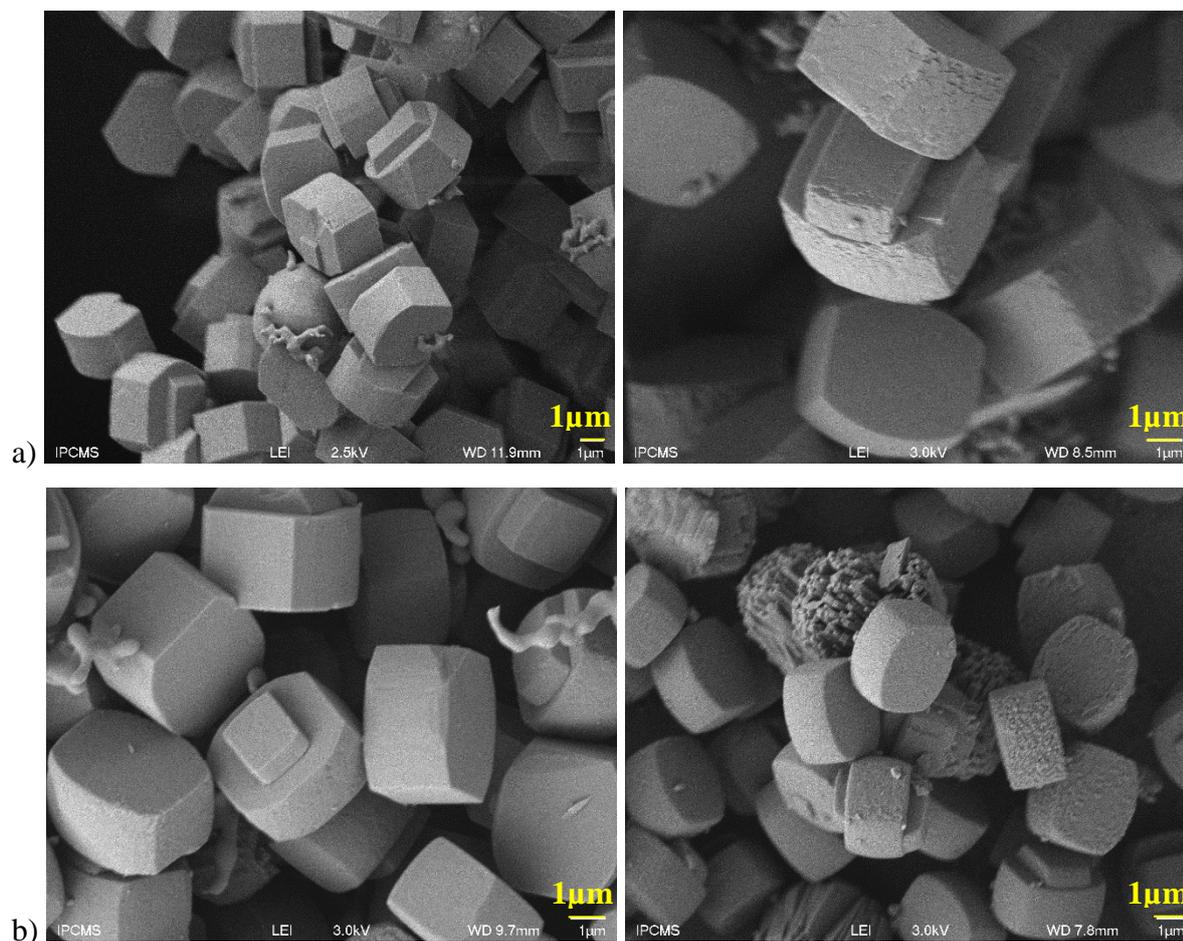
3- 3- 4- Etude approfondie de la synthèse de ZSM-5 en présence de bagasse et de ses composés

Tout comme les études précédentes avec BEA, LTA et FAU, nous avons cherché à comprendre quels sont les effets de la bagasse sur la synthèse de ZSM-5, mais surtout de quelle manière elle pouvait influencer leur cristallisation et pourquoi. En effet, des travaux antérieurs de notre équipe ont mis en évidence la cristallisation particulière de la zéolithe ZSM-5 en

²⁶⁹ B. Louis, E. S. Gomes, T. Coelho, G. Lutzweiler, P. Losch, A. V. Silva, A. C. Faro Jr., T. Romero, M. Ben Osman, A. Balanqueux, C. Bernardon, M. M. Pereira, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 8 (2016) 1-7

présence de bagasse de canne à sucre.²²¹ A l'aide des analyses structurales réalisées sur la bagasse, dont les résultats sont décrits plus tôt dans ce chapitre, nous avons donc fait le choix d'approfondir l'étude pour cette zéolithe, précieuse pour la catalyse acide.

Pour commencer, nous avons vérifié l'impact de la bagasse non traitée sur la synthèse, ainsi que la durée de synthèse. Les analyses de MEB (Figure 51) de ZSM-5 synthétisée en absence, à gauche, et en présence, à droite, de bagasse mettent en évidence très clairement un mode de cristallisation différent en présence de biomasse. Ainsi, la synthèse que nous avons utilisée, et décrite au Chapitre 2, permet d'obtenir des cristaux de ZSM-5 classiques,²³⁸ pour des temps de synthèse de 24h et 48h (Figure 51 a et b). Cependant, après 144h de synthèse, nous voyons apparaître un autre mode de cristallisation, signe que la cristallisation est très dépendante du temps de synthèse. Nous remarquons que pour les 3 durées considérées, dès que la synthèse est réalisée en présence de bagasse, les cristaux sont bien plus rugueux, et pour une synthèse conduite sur 48h, des cristaux assez caractéristiques « en fagots » sont également formés.



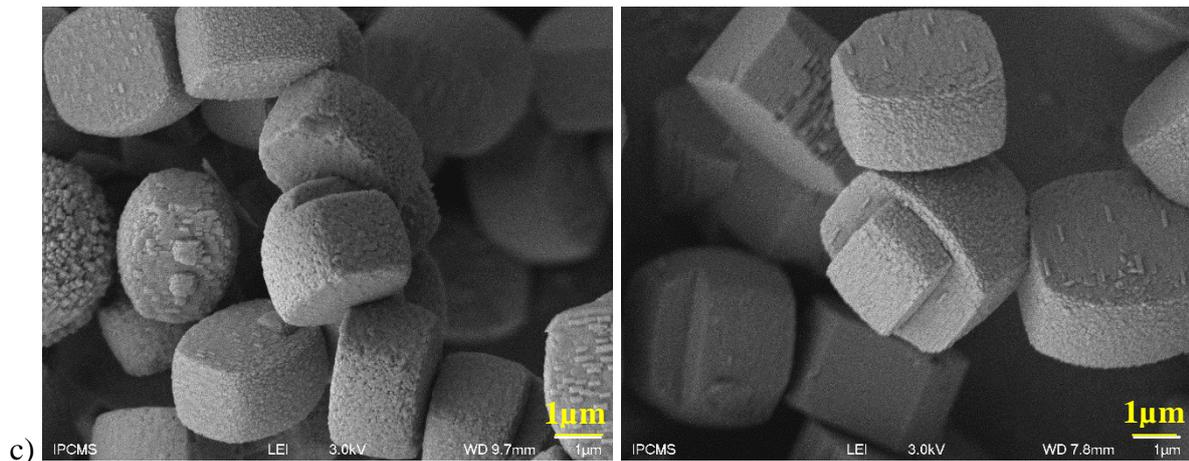
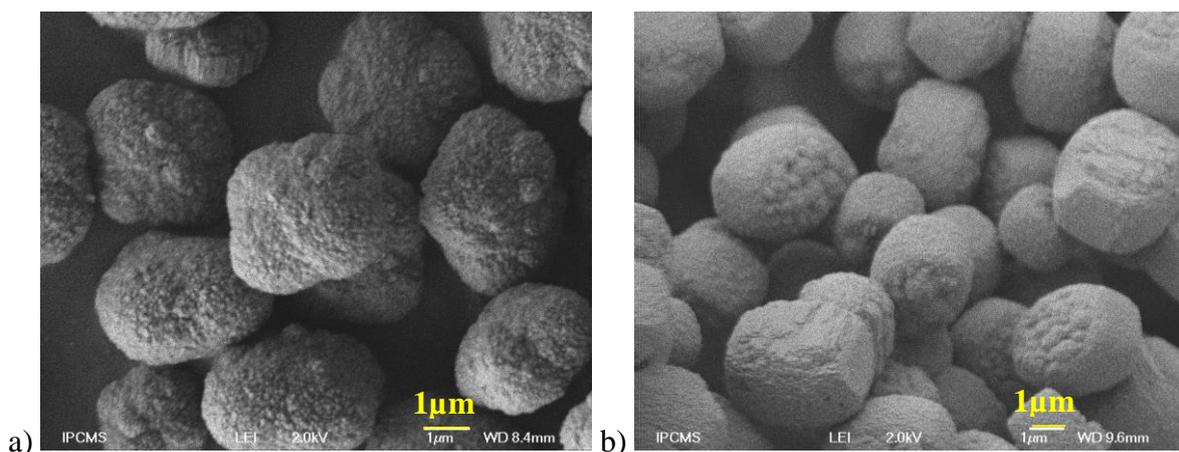


Figure 51 : images MEB de a) ZSM-5_B300_24 b) ZSM-5_B300_48 c) ZSM-5_B300_144 (gauche = référence et droite = en présence de bagasse)

La procédure que nous utilisons se déroule en milieu alcalin ; nous pouvons aisément penser que les conditions dans lesquelles se produit la cristallisation induisent une hydrolyse basique de la bagasse. Cette même hydrolyse pour laquelle les résultats précédents de l'analyse de la bagasse de canne à sucre nous indiquent une forte concentration de monolignols en solution. Cependant, l'hydrolyse a été réalisée à température ambiante, donc assez loin des conditions hydrothermales utilisées lors de la synthèse de ces zéolithes. En effet, nous avons fait le choix de reproduire notre synthèse en remplaçant la solution de soude, normalement utilisée dans cette synthèse, par une solution identique en concentration de soude mais ayant préalablement été agitée en présence de bagasse (même quantité), pour un temps donné et à température ambiante, puis filtrée. Les images de microscopie des zéolithes obtenues sont présentées dans la Figure 52.



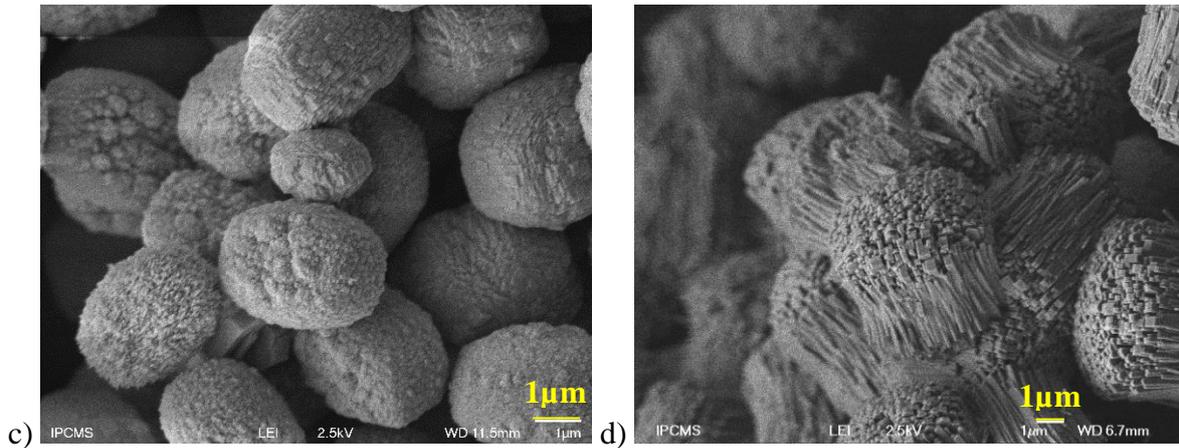


Figure 52 : images MEB de ZSM-5 synthétisées 48h en présence d'une solution d'hydrolyse basique (temps d'hydrolyse) a) ZSM-5_SHB2_48 b) ZSM-5_SHB24_48 c) ZSM-5_SHB72_24 d) ZSM-5_SHB72_144

Ces résultats nous permettent différents constats, en effet, les composants de la bagasse en solution lors de cette synthèse hydrothermale sont certainement différents de ceux libérés au cours de la synthèse en présence de bagasse non traitée, mais se rapprochent probablement de ceux que nous avons pu analyser précédemment (monolignols). Ceci car la morphologie des cristaux que nous obtenons avec la solution d'hydrolyse seule est vraiment différente de celle des cristaux obtenus en présence de bagasse non traitée. En effet, nous n'obtenons plus qu'un seul mode de cristallisation dans ces conditions. En plus, les conditions de températures peuvent favoriser les ruptures des polycarbohydrates de façon différente par rapport à la température ambiante, les barrières d'activation étant différentes.

Les arêtes de ces nouveaux cristaux de ZSM-5 ne sont plus du tout définies et les cristaux eux-mêmes sont très rugueux, formés de nombreux nano-assemblages, pour une synthèse entre 24h et 48h. D'ailleurs, une analyse par microscopie SEM à haute résolution présente le type d'assemblage formé (Figure 53). Le temps d'hydrolyse (2h, 24h ou 72h), lui par contre, ne semble pas modifier outre mesure la cristallisation, certainement car les mêmes éléments passent en solution, quel que soit le temps d'hydrolyse. Nous pouvons donc être certains qu'en plus des fibres de bagasse, absentes dans ces conditions, d'autres éléments passent en solution, car les conditions thermiques sont favorables à leur formation, et induisent alors une cristallisation particulière.

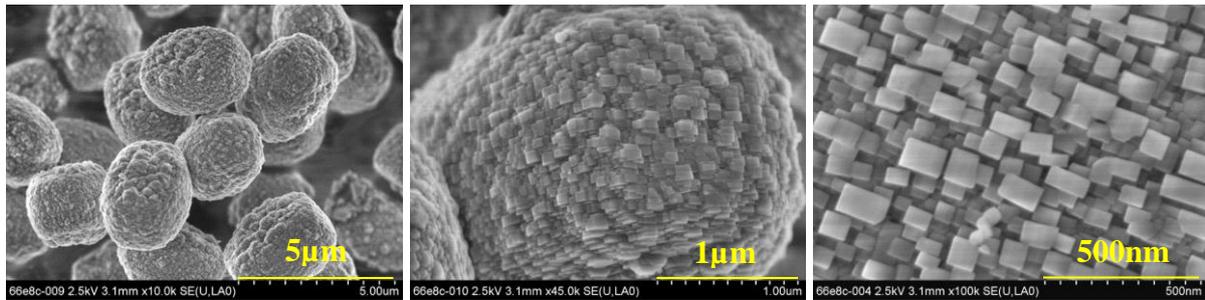


Figure 53 : images TEM à différents agrandissements de ZSM-5_SHB72_24

Pourtant, les éléments extraits par cette simple hydrolyse alcaline entraînent une cristallisation tout à fait intéressante en nano-assemblages plus définis lorsque le temps de synthèse atteint 144h (Figure 52 d). Ces cristaux de ZSM-5 possèdent une morphologie de type « nano-frites », avec des cristaux relativement allongés dans la direction *c*, même si leur taille dans un plan perpendiculaire à cet axe reste nanométrique. Les cristaux ainsi obtenus s'arrangent parallèlement suivant leur axe *c*, et sont de taille similaire, ce qui conduit à l'introduction d'une mésoporosité intercrystalline, confirmée par les analyses BET dont les résultats sont présentés en Annexe 2. Nous observons d'ailleurs l'initiation de cet assemblage, à l'aide de la microscopie SEM / TEM, pour un temps de synthèse plus court (24h).

Pour mieux comprendre les différences affectant ces zéolithes, nous avons effectué en plus de la microscopie, des analyses XRF, des mesures d'acidité par échange isotopique et des mesures d'adsorption/désorption d'azote (BET). Les résultats de toutes ces analyses sont regroupés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : caractérisations de zéolithes ZSM-5 synthétisées en présence de bagasse de canne à sucre

Catalyseur	SAR (XRF)	Acidité (mmol H ⁺ /g)		S _{BET} (m ² /g)	Taille cristaux (c, μm)
		Titration	Théorique*		
ZSM-5_24	26	0,47	0,59	263	3,5
ZSM-5_B300_24	35	0,79	0,44	325	3-4
ZSM-5_SHB72_24	34	0,79	0,45	332	3
ZSM-5_48	37	0,94	0,42	311	3-4
ZSM-5_B300_48	50	-	0,31	382	3-4
ZSM-5_SHB24_48	25	1,33	0,61	-	2,5-3,5
ZSM-5_144	37	0,50	0,42	370	3-5
ZSM-5_B300_144	55	0,69	0,28	382	3-4
ZSM-5_SHB72_144	47**	0,73	0,33	-	5-10

* calculée d'après le SAR

** calcul par EXD

Ces analyses supplémentaires montrent que quel que soit le temps de synthèse considéré, le nombre de sites acides de Brønsted augmente. Cette augmentation va de concert avec l'accroissement de la surface spécifique (d'au moins 20% pour les synthèses de 24h et 48h) et du SAR, exception faite de ZSM-5_SHB24_48, lorsque de la bagasse (non traitée ou hydrolysée) est ajoutée à la synthèse. Le phénomène observé vis-à-vis du SAR est d'ailleurs plus développé et explicité dans le Chapitre 4. En effet, nous verrons que dès que cette biomasse ou un de ses composés est introduit dans la synthèse, le SAR augmente par rapport à celui de la zéolithe classique, de façon quasi-linéaire avec la quantité introduite. Par ailleurs, il n'est pas surprenant que le nombre de sites acides pour une masse donnée augmente lorsque la surface externe disponible augmente. En effet, un plus grand nombre de ces sites sera disponible si l'on part du principe que chaque zéolithe possède une densité équivalente en sites acides. Par ailleurs, la taille des cristaux dans chacun des cas considérés n'est pas affectée par la présence de bagasse, leur taille étant approximativement comprise entre 3 et 5 μm, sauf dans le cas de la zéolithe qui possède une morphologie bien distincte en « nano-frites », et pour laquelle les cristaux sont deux à trois fois plus grands, signe évident d'une modification engendrée par ces conditions (ZSM-5_SHB72_144). Par ailleurs, nous voyons clairement un inversement de tendance entre acidité théorique, déterminée à partir du SAR et qui diminue logiquement

lorsque ce dernier augmente, et acidité analysée par titration $^1\text{H}/^2\text{D}$. Cette différence tient certainement au fait que l'acidité théorique ne prend en compte que les sites acides de Bronsted disponibles pour la catalyse alors que l'acidité titrée ne fait pas la différence entre tous les sites acides disponibles. Le nombre total de sites est bien plus grand comme le nombre de silanols augmente en même temps que le SAR, mais également parce que la surface externe disponible augmente par introduction de mésoporosité.

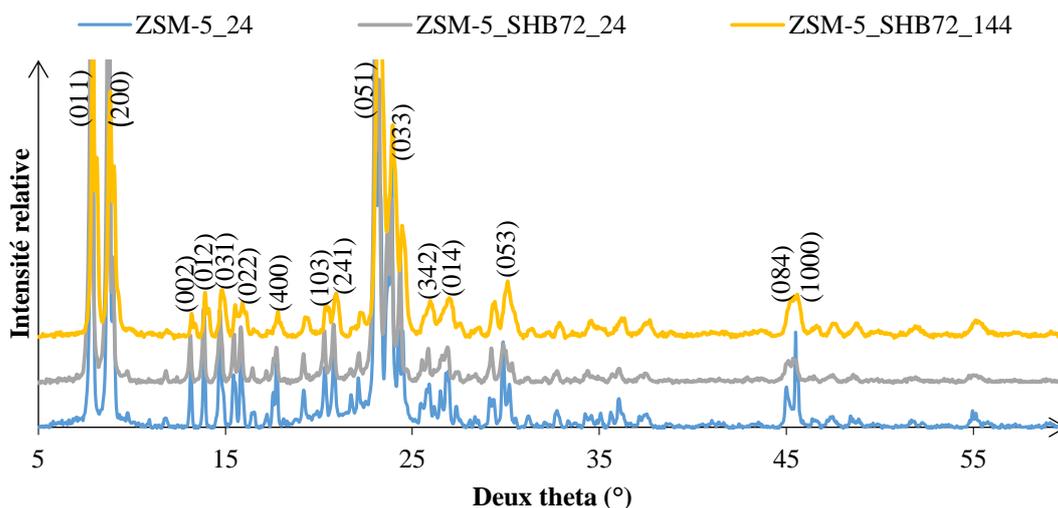


Figure 54 : DRX de a) ZSM-5_24 b) ZSM-5_SHB72_24 et c) ZSM-5_SHB72_144

D'autre part, même si la Figure 54 ne présente que certains résultats de DRX de nos zéolites synthétisées, tous mettent en évidence que la zéolithe ZSM-5 est obtenue, car les raies de diffraction qui lui sont caractéristiques sont observées dans tous les cas.²⁶²

Par ailleurs, après observation de l'effet de la solution d'hydrolyse basique sur la cristallisation, et notamment la formation de nano-agrégats en fagots, nous avons cherché à savoir si d'autres éléments présents dans la bagasse pouvaient également affecter la synthèse de ces zéolites. En effet, d'après les résultats de l'étude structurale de la bagasse, les carbohydrates, et plus précisément le xylose et l'arabinose, pourraient en grande partie être responsables de cette cristallisation particulière, même si les différents composés de la bagasse semblent tous jouer un rôle dans la cristallisation. Pour cela, xylose, arabinose, glucose, fructose, mannose, galactose, cellulose et lignine ont été introduits dans la synthèse d'une durée de 48h, car c'est celle qui nous apporte le plus d'informations à ce stade, et leur impact sur la

crystallisation a été évalué. La microscopie réalisée sur les différentes structures obtenues nous apporte d'ailleurs des informations supplémentaires (Figure 55).

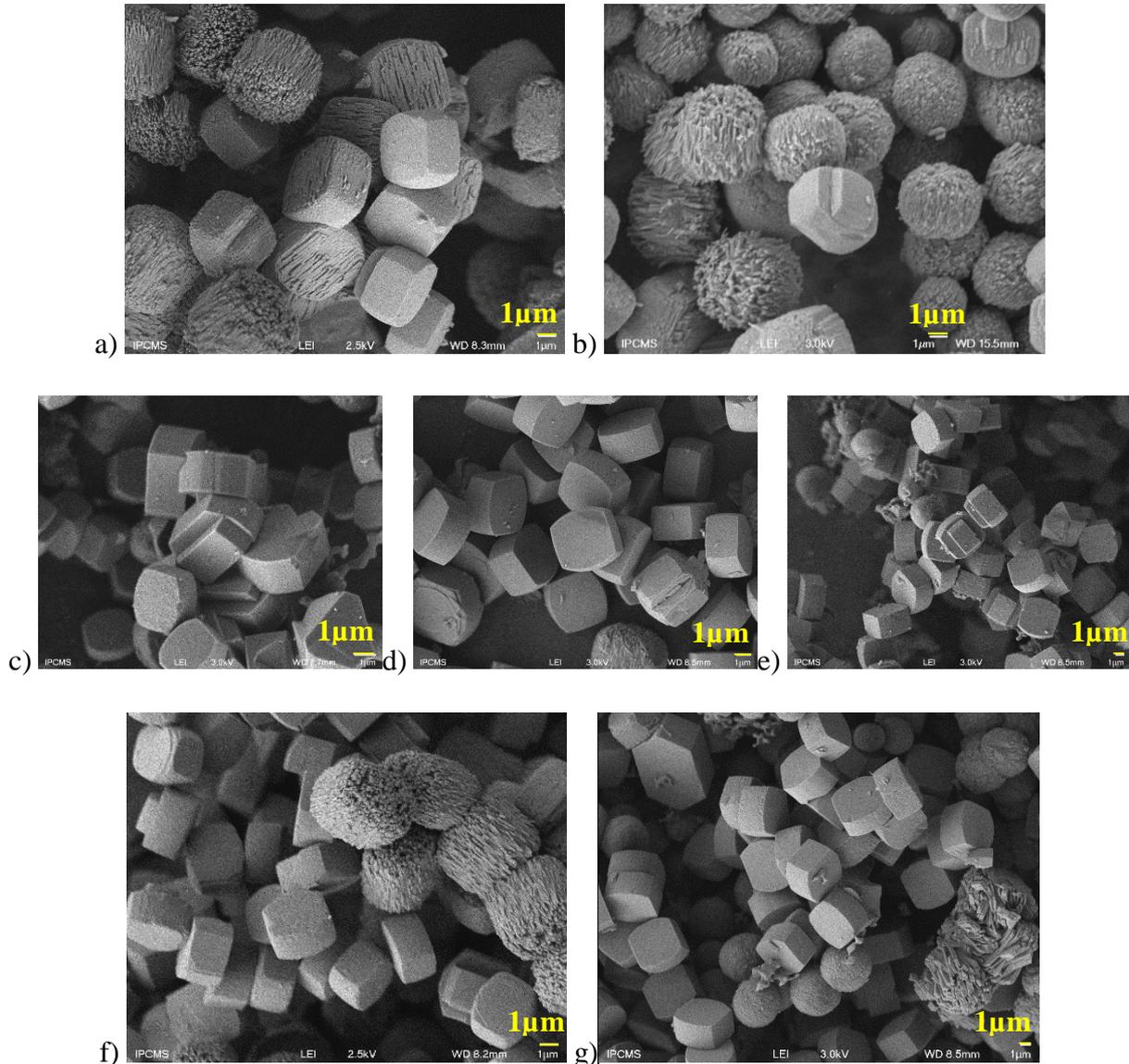


Figure 55 : images MEB de a) ZSM-5_XYL300_48 b) ZSM-5_ARA300_48 c) ZSM-5_GLU300_48 d) ZSM-5_FRU300_48 e) ZSM-5_MAN300_48 f) ZSM-5_CELL300_48 et g) ZSM-5_LIG50_48

Nous remarquons que l'addition de pentoses, comme le xylose ou l'arabinose, affecte la cristallisation de ZSM-5, car un double mode de cristallisation est observé dans les deux cas. Des cristaux relativement classiques ainsi que des amas de « nano-frites » étant obtenus. D'ailleurs, ces cristaux, à l'instar de ceux obtenus via la solution d'hydrolyse basique, s'arrangent de telle façon à créer de la mésoporosité intercrystalline, ce qui est validé par les

analyses BET et BJH présentées en Annexe 2. A contrario, et assez paradoxalement, le glucose, le fructose et le mannose, tous trois des hexoses, n'affectent que très peu la cristallisation de ZSM-5, les cristaux étant tout au plus rendus plus rugueux par leur présence. D'ailleurs, des zéolithes synthétisées par nos partenaires brésiliens à partir de solutions d'hydrolyse acide, alcalinisées ensuite pour permettre la synthèse, nous montrent les mêmes résultats (Figure 56). En effet, ce traitement par HCl permet d'extraire principalement des hexoses, comme nous l'avons démontré plus tôt, donc il n'est pas étonnant d'obtenir de tels résultats. Par contre, la cellulose (Figure 55 f), polymère de glucose, affecte elle aussi la cristallisation en permettant un double mode de cristallisation. Quant au mime de lignine introduit, la vanilline, il semble qu'il affecte lui aussi la cristallisation, offrant un troisième mode de cristallisation en petites boules rugueuses (Figure 55 g). De la même façon que les précédentes synthèses, les diffractogrammes confirment la seule présence de la structure MFI.

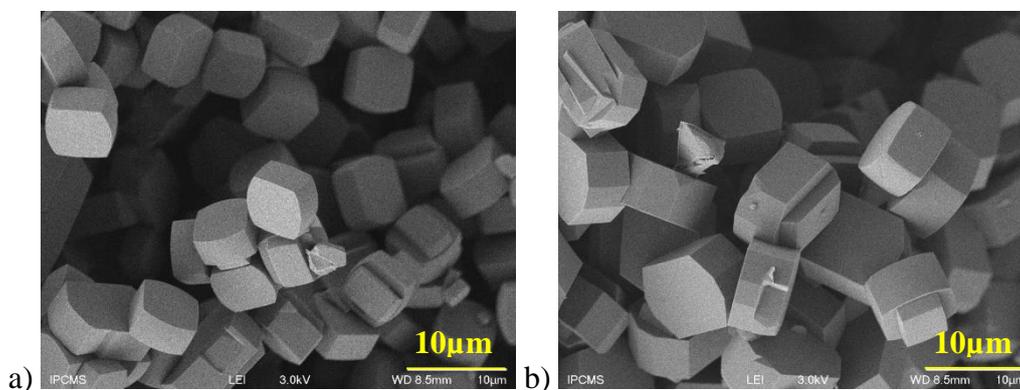


Figure 56 : images MEB a) ZSM-5_SHA72-0,1M_48 b) ZSM-5_SHA48-0,5M_48

Comme précédemment, une analyse par SEM à haute résolution de ces cristaux singuliers de ZSM-5_XYL300_48 a été réalisée (Figure 57). Elle nous permet d'être au plus proche de cet arrangement cristallin et de bien mettre en évidence l'arrangement parallèle de ces nano-cristaux suivant leur axe c, dont la longueur suivant cet axe est de l'ordre de quelques microns. Les cristaux ici obtenus, étant du même ordre de grandeur que les cristaux classiques, sont exempts de mésoporosité. Nous pouvons aisément penser qu'il s'agit des mêmes cristaux que ceux obtenus en présence de bagasse non traitée mais qui ont eu, eux, le temps de croître de manière à s'organiser en fagots et qui, s'ils grandissaient encore, seraient capables d'atteindre une taille deux fois plus grande, comme ceux obtenus avec la solution d'hydrolyse.

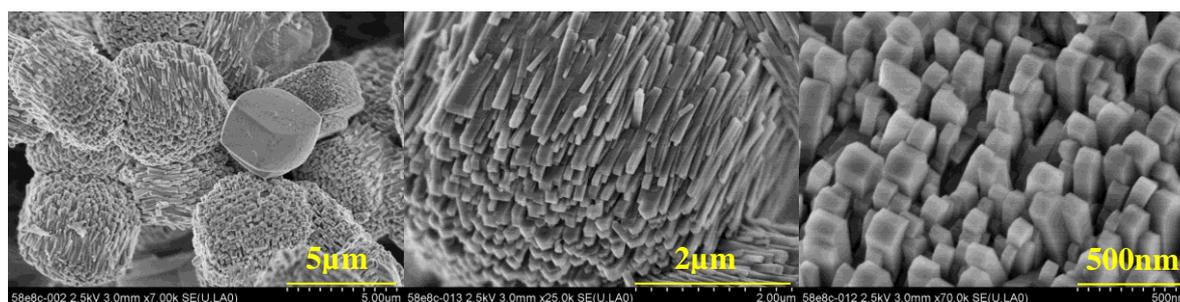


Figure 57 : images TEM de ZSM-5_XYL300_48

Des caractérisations supplémentaires ont été menées sur ces zéolithes présentant ce double mode de cristallisation très intéressant (Tableau 16). Tout comme les résultats obtenus suite à l'ajout de la solution d'hydrolyse basique à la synthèse, nous remarquons bien l'augmentation de la S_{BET} d'au moins 20% elle aussi, signe de l'introduction de mésoporosité, et confirmée par les isothermes d'adsorption-désorption présentés en Annexe 2. Cette augmentation va aussi de pair avec l'augmentation du nombre de sites acides de Brønsted globaux disponibles, calculés par échange isotopique, qui sont plus nombreux compte-tenu de l'accroissement de la surface disponible.

Tableau 16 : caractérisations de zéolithes ZSM-5 synthétisées en présence de sucres

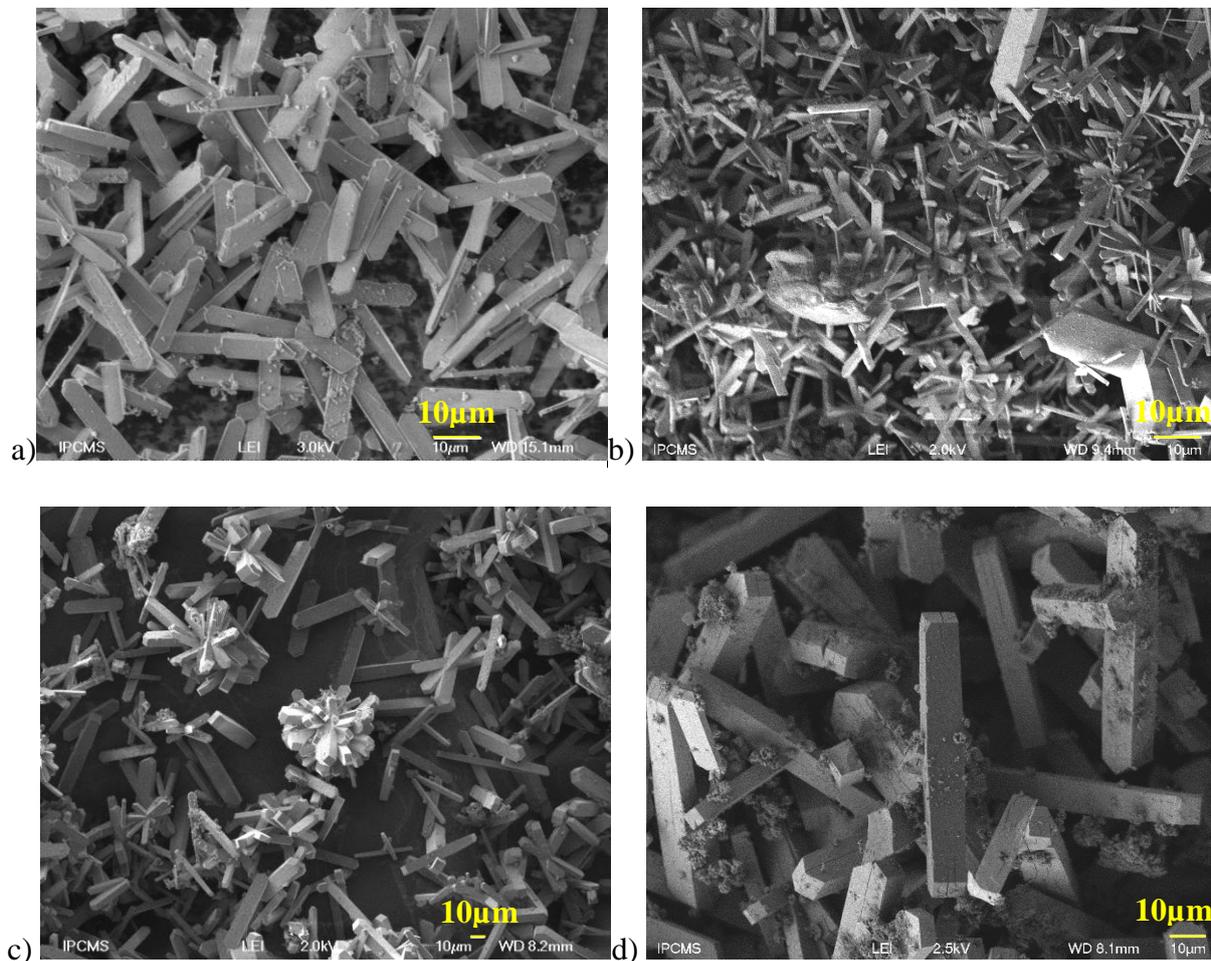
Catalyseur	SAR (XRF)	Acidité (mmol H ⁺ /g) Titration Théorique*		S_{BET} (m ² /g)	Taille cristaux (c, μm)
ZSM-5_48	37	0,94	0,42	311	3-4
ZSM-5_XYL300_48	43	1,39	0,36	372	3,5
ZSM-5_ARA300_48	30	1,25	0,51	-	3-5
ZSM-5_CELL300_48	-	1,23	-	369	3-5
ZSM-5_LIG50_48	46	1,05	0,34	376	3,5-7

* calculée d'après le SAR

De façon générale, ce que nous retenons de la présence de la bagasse, modifiée ou non, ou de certaines de ses briques élémentaires, c'est qu'elles sont en mesure d'engendrer un autre

mode de cristallisation pour la ZSM-5, ainsi que de modifier les propriétés texturales et d'espérer un comportement prometteur en catalyse acide.

Dans une autre mesure, nous nous sommes demandé si la présence de bagasse pouvait affecter de la même façon la synthèse de cristaux de ZSM-5 réalisée en voie fluorure, sous conditions acides.¹⁹⁹ Ces conditions de synthèse confèrent aux zéolithes des propriétés morphologiques bien spécifiques, car les cristaux obtenus sont bien plus volumineux que ceux de la voie alcaline, leur longueur dans la direction *c* étant au moins quatre à cinq fois plus grande, dépassant les 20 μm . Nous avons apporté quelques modifications à ces synthèses pour voir quels pouvaient en être les effets. Nous avons choisi d'ajouter la bagasse de canne à sucre avant (*av*) et après (*ap*) le vieillissement du gel de synthèse (23h) et dans une démarche plus verte et plus sûre, nous avons voulu voir l'effet du retrait des quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF) utilisées lors de la synthèse.



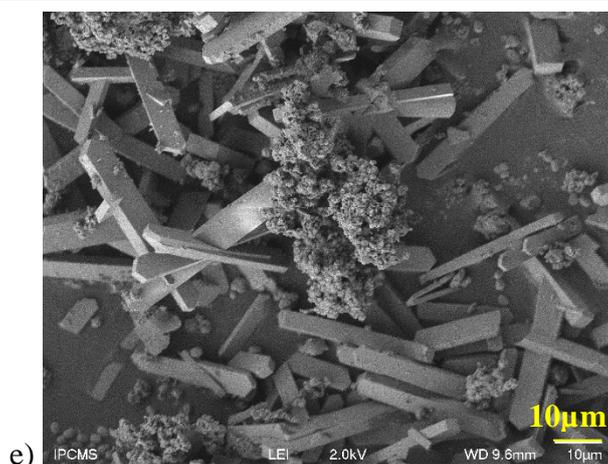


Figure 58 : images MEB de a) ZSM-5F_144 b) ZSM-5F_B300av_144 c) ZSM-5F_B300ap_144 d) ZSM-5FnoHF_144 e) ZSM-5FnoHF_B300av_144

Les résultats de microscopie MEB pour ces zéolithes nous indiquent tout d'abord que la présence de bagasse ne modifie pas la morphologie singulière prismatique de ces cristaux géants (Figure 58). En effet, toutes présentent une longueur de cristal dans l'axe c supérieure à 20 μm . Les différences notables que nous observons sont plus subtiles, et les caractérisations présentées dans le Tableau 17 nous permettent de les commenter. En effet, en considérant la synthèse classique en présence de HF, le fait d'introduire de la bagasse avant ou après le processus de vieillissement du gel de synthèse semble impacter la cristallisation. Dans le premier cas, des cristaux de deux tailles sont obtenus (20 μm et 40 μm), signes que le processus de synthèse classique reprend le dessus et que la bagasse ne joue qu'un rôle secondaire, ce qui n'est pas du tout le cas lorsque la bagasse est ajoutée après cette maturation, en effet, les cristaux obtenus sont deux fois plus grands que les classiques, avec une longueur d'environ 50 μm . Par contre, le SAR de ces cristaux chute de moitié en présence de bagasse, signe d'un autre mode d'arrangement cristallin dans ces cas-là. Quant à leur acidité de Brønsted mesurée, elle est divisée par 4 dans le cas où la bagasse est ajoutée avant vieillissement, signe que la surface sur laquelle nous retrouvons ces sites n'est pas modifiée.

Tableau 17 : caractérisations de zéolithes ZSM-5 synthétisées en voie fluorée avec de la bagasse

Catalyseur	SAR (XRF)	Acidité (mmol H ⁺ /g)		Taille cristaux (c, μm)
		Titration Théorique*		
ZSM-5F_144	90	0,42	0,17	25
ZSM-5F_B300av_144	35	0,11	0,44	20-40
ZSM-5F_B300ap_144	42	0,45	0,37	50
ZSM-5FnoHF_144	21	-	0,72	75
ZSM-5FnoHF_B300av_144	47	0,24	0,33	30

* calculée d'après le SAR

Nous avons également employé une synthèse n'utilisant pas de HF pour des raisons évidentes d'amélioration de la sécurité liée à cette synthèse. Nos résultats montrent qu'en plus d'obtenir de nombreux débris avec ces cristaux, la présence de HF permet de tripler la longueur cristalline tout en divisant le SAR par deux, au minimum. Pourtant, l'ajout de bagasse avant vieillissement n'apporte, dans ce cas-là, pas vraiment de modifications à la zéolithe que la synthèse réalisée avec du HF (ZSM-5F_B300av_144). En conclusion, la présence de bagasse pour ces synthèses en voie fluorée peut modifier la taille des cristaux et leur arrangement cristallin (SAR modifié) mais n'a aucun effet sur l'arrangement de ces cristaux, comme nous avons pu l'observer par voie alcaline.

Pour aller un peu plus loin dans la caractérisation des catalyseurs à morphologie en « nano-frites » obtenus à l'aide de résidus de biomasse par synthèse alcaline, quelques tests catalytiques sur les plus prometteurs d'entre eux ont été réalisés en Finlande au VTT Chemical Process Technologies (Helsinki). En effet, nos partenaires développent là-bas une réaction de dégradation de la cellulose en présence de zéolithes acides pour obtenir des produits plateformes à haute valeur ajoutée, utiles aux biocarburants, aux plastiques et à l'industrie pharmaceutique.²⁷⁰ Pour cela, nos ZSM-5 nano-structurées ont été employées dans la dégradation de la cellulose en acide lévulinique (Figure 59). Leurs performances catalytiques ont même été comparées à celles d'une zéolithe obtenue par voie fluorure, afin de vérifier

²⁷⁰ a) A. Corma, H. Garcia, *Catal. Today* 38 (1997) 257-308 ; b) C. Perego, A. Bosetti, *Micropor. Mesopor. Mater.* 144 (2011) 28-39

l'impact de la taille de cristal et de sa morphologie sur la réaction. En effet, il serait à terme idéal qu'un catalyseur, synthétisé à partir d'un déchet biologique, puisse servir à la valorisation d'une autre substance issue de la biomasse, la cellulose.

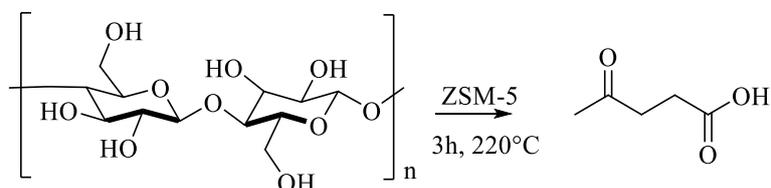


Figure 59 : réaction de transformation de la cellulose en acide lévulinique en présence de ZSM-5

Les résultats préliminaires obtenus dans cette réaction sont récapitulés dans le Tableau 18, qui fait également le point sur les principales caractéristiques des catalyseurs testés. Il est possible de tirer des conclusions globales sur l'activité de ces catalyseurs au regard de leurs propriétés intrinsèques afin de définir celles qui impactent le plus la réactivité.

Tableau 18 : résultats catalytiques et caractérisation de ZSM-5 synthétisées en présence de biomasse dans une réaction de valorisation de la cellulose

Catalyseur	Rendement en acide lévulinique (%)	Sous-produit majoritaire*	SAR (XRF)	S _{BET} (m ² /g)	Acidité (mmol H ⁺ /g)
ZSM-5 commerciale	14,8	-	23	425	0,66 (Théorique)
ZSM-5_SHB24_144	5,7	-	8	392	1,82
ZSM-5_XYL300_48	5,0	-	43	372	1,39
ZSM-5_LIG50_48	4,7	-	46	376	1,05
ZSM-5_B300_144	4,5	-	55	382	0,69
ZSM-5_SHB72_144	1,8	1-hydroxy-2-propanone	45	346	0,56
ZSM-5_SHB72_24	1,7	furfural	34	332	0,79
ZSM-5F_B300av_144	0,4	4-hydroxy-2-méthylpentanone	35	-	0,11

* Si pas acide lévulinique

D'après ces résultats, il semble qu'une grande densité en sites acides de Brønsted, couplée à une importante surface externe disponible, soient deux paramètres clés dans cette réaction. En effet, en comparaison à la zéolithe commerciale (Alfa Aesar) testée dans les mêmes conditions, nos catalyseurs les plus actifs sont ceux qui possèdent de la mésoporosité, de nombreux sites acides de Brønsted, ainsi que des cristaux de dimension nanométrique, offrant une faible longueur de diffusion des réactifs et produits, les cristaux géants étant très peu actifs. La quantité en sites acides ne semble pas dépendre de l'organisation de la charpente cristalline de ZSM-5, car le SAR n'est pas un facteur déterminant, étant donné que le rendement est divisé par 3 entre la zéolithe commerciale et notre catalyseur le plus actif, ZSM-5_SHB24_144, alors que leurs SAR respectifs sont de 23 et 8. Par ailleurs, dès que le rendement en acide lévulinique devient faible (<2%), nous remarquons que les sous-produits se forment majoritairement, chaque catalyseur présenté ici permettant à l'un d'entre eux de se former sélectivement. Bien sûr, cette réaction n'est qu'un test supplémentaire caractérisant nos zéolithes, et les résultats obtenus ne sont clairement pas compétitifs avec ceux obtenus avec la zéolithe commerciale. Toutefois, il semble que le développement d'un catalyseur possédant une importante mésoporosité inter-cristalline ainsi que de nombreux sites acides, soit la voie à poursuivre pour optimiser les résultats catalytiques de valorisation de la cellulose.

Pour conclure ce paragraphe, nous nous rendons bien compte qu'il est tout à fait possible de contrôler différentes propriétés essentielles des ZSM-5 et cela grâce à la maîtrise des paramètres de synthèse ; il s'agit donc de moduler le SAR, de modifier la taille des cristaux, de changer la morphologie cristalline, et même d'introduire de la mésoporosité. D'ailleurs, l'ajout de la bagasse de canne à sucre agit comme un réactif clé pouvant structurer les zéolithes de type ZSM-5 obtenues par voie alcaline.

3- 4- Synthèses de zéolithes sur une structure organisée et riche en silicium, les diatomées

Nous venons de voir qu'il était possible de valoriser un résidu issu de la biomasse en l'utilisant comme agent « structurant » additionnel dans certaines de nos synthèses de zéolithes,

ceci permettant de leur conférer des propriétés tout à fait intéressantes, comme c'est le cas pour la ZSM-5. Pour aller un peu plus loin dans notre démarche « verte », nous avons également souhaité réduire l'apport externe en réactif de départ, et plus précisément, l'apport en silicium. Pour cela, nous avons employé des diatomées, qui en plus de posséder l'avantage d'être quasiment exclusivement composées de silice, sont également des structures poreuses organisées et naturellement retrouvées dans les sédiments marins. Il s'agit notamment d'une part non négligeable du travail de Livage *et al.* qui se sont essayés à recristalliser des biohybrides inorganiques siliceux via des procédés sol-gel, très doux.^{271,272} Ils arrivent même à faire diminuer la taille des nanoparticules de silice lorsque la recristallisation a lieu dans le milieu confiné que représente les diatomées sur lesquelles de la poly-L-lysine a préalablement été immobilisée.^{273,274}

Pour comprendre de quelle manière les synthèses utilisant des diatomées pouvait impacter la cristallisation de zéolithes, il nous a fallu utiliser des techniques de caractérisation. Ainsi, en plus d'une caractérisation morphologique par MEB (Figure 60 et Figure 62), nous avons aussi réalisé une analyse DRX sur nos différents matériaux, afin de révéler la présence de cristaux de zéolithes. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 61, et bien que les diatomées ne possèdent pas une structure cristalline qui leur est propre, nous remarquons la présence de raies de diffraction caractéristiques qui sont plus ou moins persistantes dans les cas étudiés.

Dans un premier temps, nous avons souhaité recristalliser les diatomées en zéolithes de type ZSM-5, en nous appuyant sur une procédure déjà décrite, et plus détaillée au Chapitre 2.²²³ En utilisant les conditions décrites, nous n'avons pas réussi à effectuer une réplique en zéolithes, ce qu'ont d'ailleurs confirmé les études de microscopie (Figure 60 b) et de DRX (Figure 61 b). Cette dernière analyse met cependant en évidence l'apparition de certaines raies caractéristiques de ZSM-5 en faible proportion (repérées par des °), signes d'une trop forte dispersion des quelques cristaux de zéolithe formés dans ces conditions. Avec ces résultats, nous avons fait le choix de modifier nos conditions de synthèse, en remplaçant le TPABr par le TPAOH, agent structurant idéal pour obtenir de la ZSM-5. Cette fois-ci, nous avons bien réussi à obtenir la zéolithe souhaitée, via une synthèse de 72h (Figure 60 c). Cependant, la microscopie

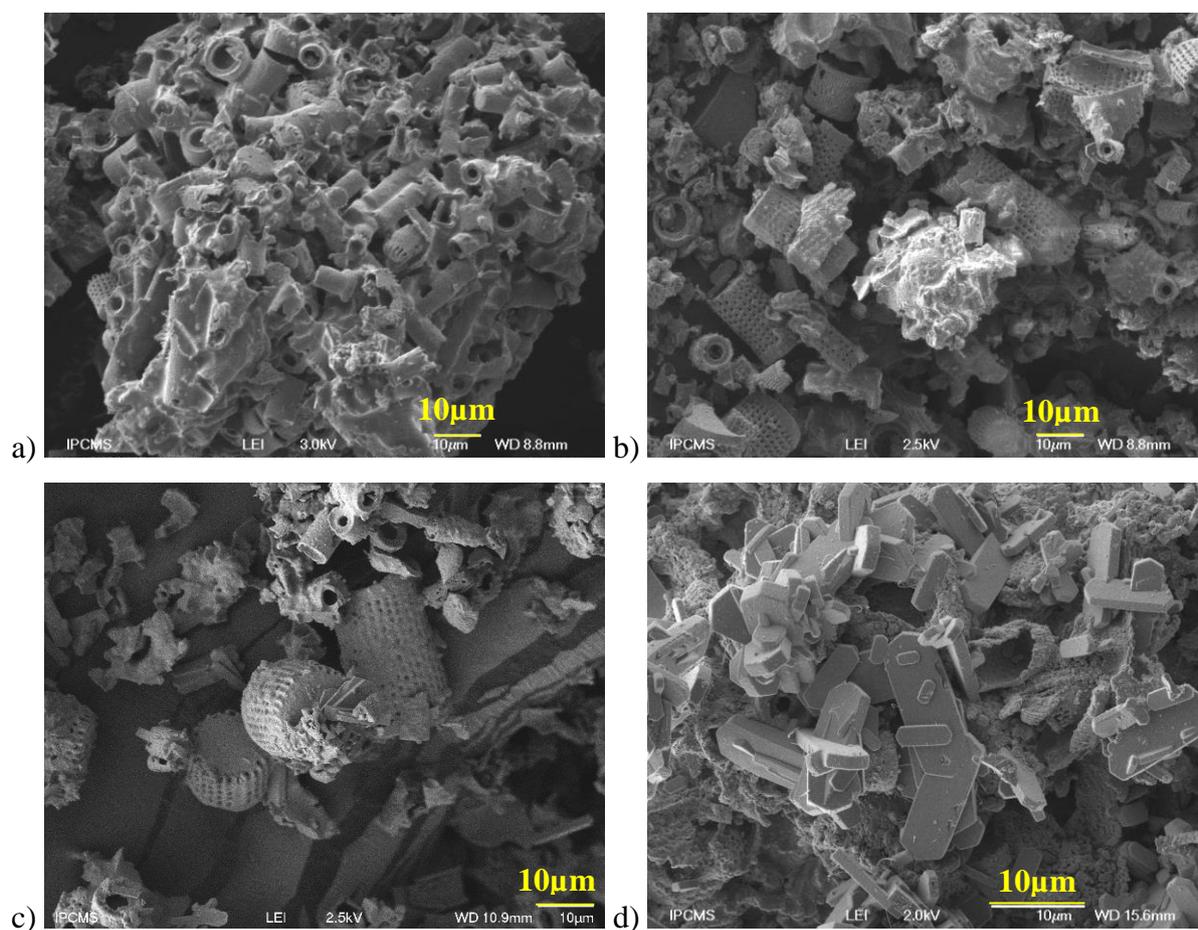
²⁷¹ N. Nassif, J. Livage, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 849-859

²⁷² T. Coradin, A. Marchal, N. Abdoul-Aribi, J. Livage, *Colloids Surf. B* 44 (2005) 191-196

²⁷³ C. Gautier, P. J. Lopez, J. Livage, T. Coradin, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 44-48

²⁷⁴ C. Gautier, N. Abdoul-Aribi, C. Roux, P. J. Lopez, J. Livage, T. Coradin, *Colloids Surf. B* 65 (2008) 140-145

nous démontre que les cristaux obtenus sont bien plus volumineux que la structure poreuse des diatomées, avec une longueur de plus de $10\mu\text{m}$; pour vérifier si cette taille est susceptible d'évoluer pour permettre la fixation des cristaux un peu partout sur la structure des diatomées, nous avons choisi de faire varier le temps de synthèse (Figure 60 d et e). D'ailleurs, une des idées du groupe de Garcia *et al.* pour faire cristalliser la zéolithe Y sur les diatomées, a consisté à faire varier les paramètres de synthèse, et notamment la durée de synthèse.²⁷⁵



²⁷⁵ G. Garcia, E. Cardenas, S. Cabrera, J. Hedlund, J. Mouzon, *Micropor. Mesopor. Mater.* 219 (2016) 29-37

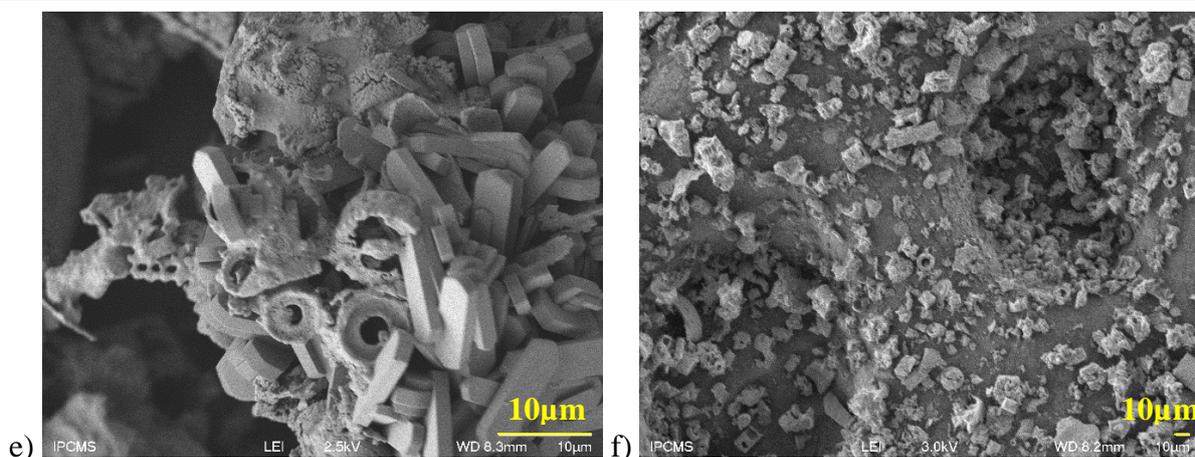


Figure 60 : images MEB a) diatomées b) ZSM-5_DIA-TPABr_72 c) ZSM-5_DIA-TPAOH_48 d) ZSM-5_DIA-TPAOH_72 e) ZSM-5_DIA-TPAOH_192 et f) ZSM-5_DIA-TPAOH-5%CBV5524_72

Les images de microscopie obtenues dans ces nouvelles conditions, en comparaison aux diatomées nues (Figure 60 a), nous prouvent bien le dépôt de zéolithes ZSM-5 avec une morphologie caractéristique en « pastille Vichy » ou « coffin-shape », mais avec des cristaux toujours aussi volumineux. En plus, il faut bien remarquer que les diatomées dont nous disposons dès le départ ne contiennent pas forcément que des éléments très structurés. Par ailleurs, plus le temps la synthèse est long (> 72h), plus la structure des diatomées semble se dégrader, signe de sa consommation pour former la zéolithe. Cette méthode ne nous a pas permis de réaliser une réplique en préservant la structure des diatomées.

En parallèle, et comme la procédure précédente consomme tout de même une petite quantité de TEOS comme source de silicium, nous avons voulu vérifier si l'introduction de germes cristallins (5% du poids des diatomées), et cela en absence de ce TEOS, pouvait être suffisante à l'initiation de la réaction et au total retrait de ce réactif de départ. Malheureusement, les résultats de microscopie (Figure 60 e) nous ont prouvé qu'aucune zéolithe ZSM-5 n'arrivait à croître en l'absence de TEOS. De plus, ces résultats ont l'intérêt de nous confirmer que l'ajout de germes cristallins dans ces conditions ne leur permet pas de croître, ni même de se fixer sur la structure. Notre première étude, bien que non concluante, présente donc l'avantage de permettre la formation et la fixation de zéolithes en surface des diatomées, visibles par microscopie. Tout ceci étant confirmé par ces nouveaux résultats qui montrent que la seule présence de cristaux ne suffit pas à les fixer en surface.

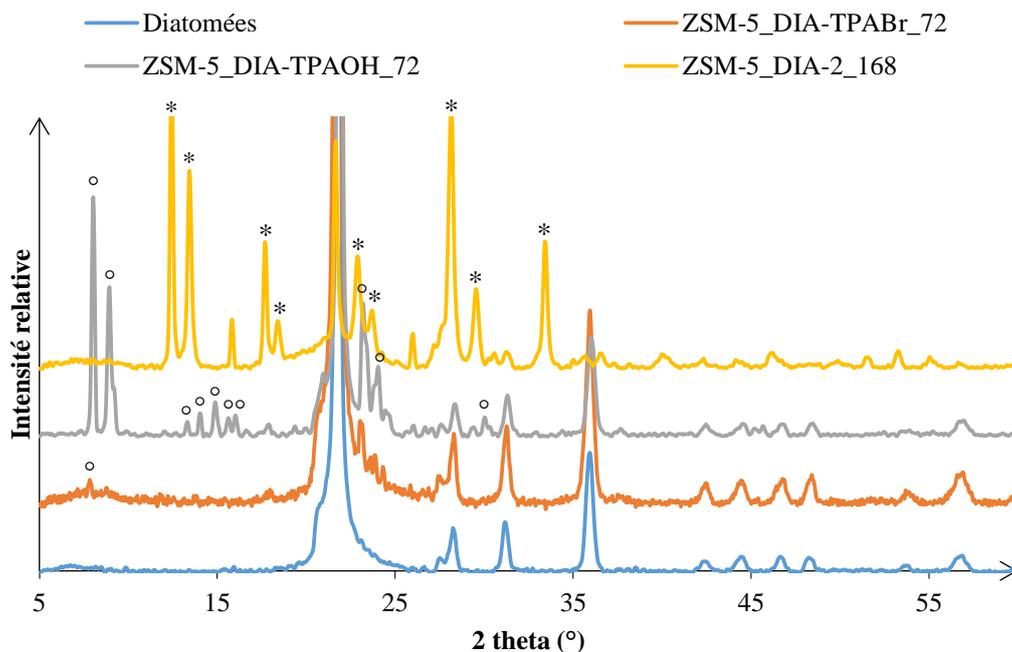


Figure 61 : DRX a) diatomées nues b) ZSM-5_DIA-TPABr_72 c) ZSM-5_DIA-TPAOH_72 et d) ZSM-5_DIA-2_168

Avec tous ces résultats, nous avons alors essayé d'obtenir la croissance et la fixation d'une zéolithe mieux dimensionnée et/ou plus adaptée sur les diatomées. Pour cela, nous avons reproduit une méthode de synthèse alcaline, que nous appelons DIA-2 ici, développée au laboratoire et ayant permis de greffer la zéolithe ANA sur une mousse de SiC, et cela sans ajout supplémentaire d'une source de silice, ni même d'agent structurant.²³⁷ La microscopie (Figure 62) nous montre bien la perte totale de la structure particulière des diatomées, ce que confirme également la DRX (Figure 61 d) car certaines raies caractéristiques des diatomées semblent avoir disparu ; et cela même si l'arrangement des cristaux semble reproduire une organisation préalablement présente, quel que soit le temps de synthèse employé (entre 72h et 168h). D'ailleurs, la morphologie observée pour ces deux nouveaux matériaux nous rappelle celle des zéolithes GIS, présentées dans le paragraphe précédent. Les résultats de DRX valident d'ailleurs cette observation, et la zéolithe GIS obtenue dans ces conditions, dont les raies de diffraction spécifiques sont repérées par des (*), possède une morphologie classique en agrégats polycristallins microscopiques. Le groupe de Sanhueza *et al.* avait déjà mis en évidence la cristallisation de GIS sur diatomées.²⁷⁶ En utilisant la même méthode de synthèse alcaline de la

²⁷⁶ V. Sanhueza, U. Kelm, G. Alfaro, *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica* 10 (2011) 117-123

zéolithe ANA sur SiC, nous avons aussi réussi à greffer sur les diatomées de la zéolithe GIS, connue pour être métastable avec la structure ANA,²⁷⁷ mais ceci avec la perte de l'architecture déjà existante. En général, les deux structures zéolithiques ANA et GIS sont les plus favorablement obtenues en l'absence d'agent structurant ionique car elles ont l'avantage d'être les plus stables, mais possèdent de petits pores. Ce résultat est très intéressant car il démontre qu'au contraire du carbure de silicium qui permet l'obtention de la zéolithe ANA dans ces mêmes conditions de synthèse, les diatomées, elles, favorisent la formation de zéolithe GIS. La stabilité de ces structures est donc dépendante de la nature de la source de silicium, qui constitue aussi son environnement. Avec ces informations, nous pouvons donc envisager de poursuivre cette étude afin d'en optimiser les conditions de façon à obtenir une zéolithe utile en catalyse, et cela sans détruire la structure déjà hiérarchisée des diatomées. D'ailleurs, comme la synthèse n'utilise aucun agent structurant, autre que le cation Na⁺, ce qui explique pourquoi la zéolithe GIS est celle obtenue, nous pouvons envisager par le futur d'ajouter du TPAOH, agent structurant, afin de voir si la ZSM-5 peut cristalliser dans ces conditions, et cela via l'unique source silicique provenant des diatomées.

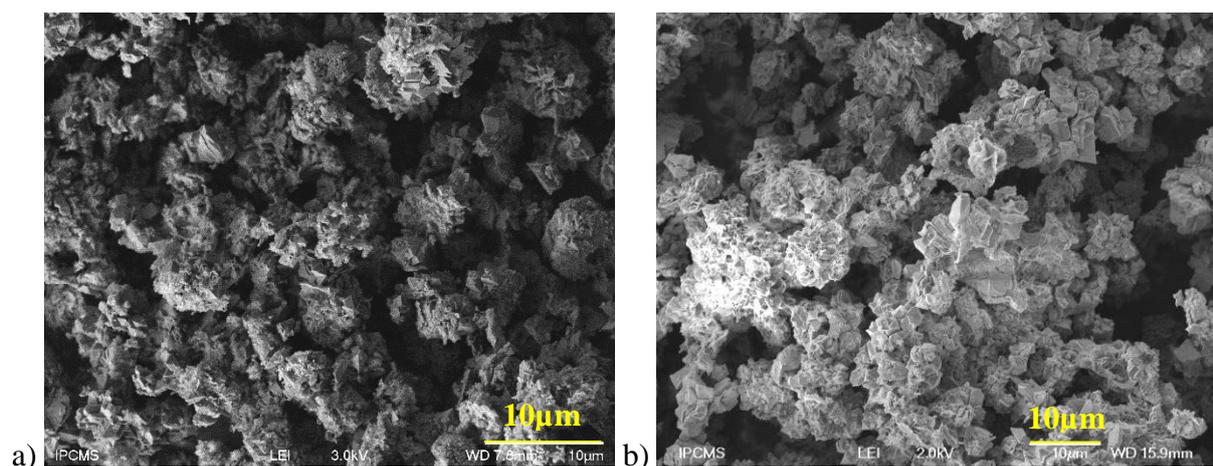


Figure 62 : images MEB a) ZSM-5_DIA-2_72 et b) ZSM-5_DIA-2_168

Malheureusement, comme la caractérisation de tels matériaux est plutôt complexe, et par manque de temps, nous n'avons pas employé ces catalyseurs dans des réactions tests. Cependant, ces résultats préliminaires de préparation de catalyseurs sont très encourageants

²⁷⁷ J. D. Rimer, M. Kumar, R. Li, A. I. Lupulescu, M. D. Oleksiak, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3762-3771

pour la suite, dont l'objectif serait d'obtenir un matériau offrant une double porosité (diatomées et zéolithe), très utile pour la sélectivité en catalyse.

3- 5- Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence les différents composés présents dans cette bagasse de canne à sucre et susceptibles d'influencer la cristallisation de nos zéolithes dont les synthèses sont réalisées en leur présence. En effet, les différentes analyses prouvent que ce sont essentiellement des monolignols qui passent en solution dans des conditions alcalines à température ambiante, alors qu'en conditions acides, ce sont principalement des monosaccharides, qui, quantitativement parlant, sont majoritairement du xylose et de l'arabinose. Bien que nos zéolithes BEA synthétisées avec des adduits issus de la biomasse aient montré qu'elles n'étaient que peu affectées morphologiquement et structurellement, elles sont néanmoins modifiées du point de vue de leur acidité, ce que prouve leur utilisation dans une réaction test d'acylation de Friedel-Crafts. Par ailleurs, la présence de ce résidu de biomasse lors de la synthèse de zéolithe de types FAU et LTA modifie le domaine de coexistence deux phases cristallines (FAU / GIS) et crée une métastabilité entre LTA et LTL. En plus, structurellement parlant, la présence de bagasse engendre une cristallisation très particulière de la zéolithe GIS, de la macroporosité intracristalline étant introduite par ce singulier arrangement des cristaux autour d'un pore de l'ordre du micron.

Pour la zéolithe ZSM-5, ce sont plusieurs modifications qui sont générées par la présence de cette même biomasse. En effet, elle est capable d'engendrer la modification de la taille des cristaux, leur morphologie et leur arrangement sont observés, créant ainsi de la mésoporosité inter-cristalline. Elle est aussi capable de modifier le SAR, signe supplémentaire de son action sur les propriétés acides des zéolithes.

Finalement, l'effet de la présence de la biomasse est totalement différent d'une structure zéolithique à une autre, car chaque processus de cristallisation est différent, ce qui rend les interactions entre réactifs très complexes. Pour terminer, dans une démarche plus respectueuse de l'environnement pour la consommation en réactifs de synthèse, nous avons essayé d'utiliser des diatomées, riches en silicium, à porosité hiérarchisée et retrouvées naturellement en grandes quantités, pour tenter une réplique en zéolithe. Cependant, la complexité des mécanismes de

croissance cristalline met une fois encore en avant l'importance des conditions réactionnelles pour le design d'un catalyseur sur mesure.

Chapitre IV

Caractérisations de l'acidité des zéolithes

Résumé : Ce chapitre est dédié uniquement à la caractérisation de l'acidité des zéolithes. Ainsi, des zéolithes dont l'acidité a été modifiée par des méthodes post-synthèse, passivation de la surface externe, création d'EFAl, dopage par des métaux ou par désilication, ont été étudiées. En parallèle, une réaction de réarrangement a permis de mettre en évidence quel type d'acidité pouvait intervenir au sein de nos catalyseurs : *Brønsted*, *Lewis dur* ou *mou*. La force des sites acides de Brønsted a également été testée dans la réaction de craquage du n-hexane. Il apparaît que l'EFAl se comporterait comme un acide de Lewis mou, étant ainsi moins défavorable que des acides de Lewis durs, tels que des cations métalliques Ag ou Ni présents dans les zéolithes, pour les réactions d'acylation de Friedel-Crafts étudiées. Au final, la présence de résidus de biomasse dans la synthèse de ZSM-5 engendre une variation du SAR, et induit un nano-arrangement particulier des cristaux.

4- 1- Introduction

Le chapitre précédent a montré que le choix des méthodes de synthèses des zéolithes employées permettait d'engendrer des modifications morphologiques et / ou cristallines. Par ailleurs, il est aussi possible d'intervenir sur les zéolithes après la synthèse, et notamment d'influencer leur acidité. Des techniques classiques de caractérisation peuvent être employées (MEB, DRX, BET) ainsi que l'utilisation de tests catalytiques modèles, mais il est aussi primordial de bien caractériser l'acidité de nos matériaux. Pour une applicabilité en catalyse, des modifications mineures des propriétés des zéolithes peuvent influencer la nature et la force des sites acides des zéolithes.⁴⁰ Trois des exemples développés dans ce paragraphe représentent des méthodes majeures de modifications après synthèse, chacune d'entre elles trouvant ensuite son utilité en catalyse acide. Il s'agit (i) du dopage par des acides de Lewis métalliques, (ii) de la création et l'exaltation ou du retrait d'EFAl, ou (iii) de la passivation des sites acides de Brønsted en surface externe. Les zéolithes ainsi modifiées, et dont la réactivité a, dans la mesure du possible, pu être prédite en amont, peuvent ensuite être utilisées dans des applications précises. Pour ce faire, nous avons utilisé différentes méthodes complémentaires, comme la discrimination de l'acidité par un réarrangement d'un acétal, le craquage du n-hexane, mais aussi notre réaction modèle d'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par un acide carboxylique.

4- 2- Modification post-synthèse : la passivation de la surface externe

Ce paragraphe a largement été inspiré d'une publication de notre groupe.²⁷⁸ Nous avons fait le choix de rendre inertes les surfaces externes de certaines de nos zéolithes dans le but de vérifier l'intérêt des espaces poreux acides internes dont disposent les zéolithes et leur effet dans certaines réactions catalytiques. Pour cela, les surfaces externes des zéolithes ont été passivées par une technique consistant en un dépôt liquide de TEOS, décrite dans le Chapitre 2. Le mécanisme de silylation opère en deux étapes distinctes, dans un premier temps, le TEOS s'hydrolyse en phase liquide, puis la calcination du matériau permet l'oxydation des groupes

²⁷⁸ P. Losch, M. Boltz, C. Bernardon, B. Louis, A. Palcic, V. Valtchev, *Applied Catalysis A Gen.* 509 (2016) 30-37

éthoxy, directement suivie par la condensation des silanols, créant ainsi de nouvelles liaisons Si-O-Si.¹⁰²

Dans cette étude, des zéolithes nano-structurées de type ZSM-5 ont été passivées via cette méthode. L'utilisation de tels catalyseurs est recommandée pour des réactions dont la diffusion des molécules doit être maximisée au sein des pores, car l'importante surface externe des zéolithes nanoscopiques peut conduire à des réactions indésirables en l'absence de sélectivité de forme. Pour cela, les sites externes des zéolithes ont été recouverts sélectivement par des alcoxydes de silicium. Bien que les paramètres de cette technique ont déjà été optimisés (type de déposition, température,²⁴² agent passivant, nombre de cycles...), nous ne nous sommes intéressés qu'à son utilisation dans un cas particulier. Le bémol quant à l'utilisation d'une telle technique (CLD) est qu'elle peut entraîner un rétrécissement de l'embouchure des pores,¹⁰² ainsi qu'une perte notoire en stabilité des zéolithes traitées.

Nous avons réalisé une étude comparative de trois zéolithes nano-structurées soumises à la même procédure de passivation. Il s'agit de deux zéolithes commerciales (CBV5020 et CBV8020) et d'une zéolithe synthétisée au laboratoire, ZSM-5_H72_144, nommée ici ZSM-5_{NF}. Le Tableau 19 résume les différentes propriétés des catalyseurs ainsi préparés ainsi que celles des zéolithes qui n'ont pas subi ces traitements. Pour ces zéolithes traitées, l'acidité de Brønsted chute de façon drastique après 3 étapes de passivation, de plus de la moitié dans les trois cas considérés. En lien avec ces résultats, les SAR de ces catalyseurs augmentent logiquement quand le degré de passivation augmente, car plus de silicium, sous forme de SiO₂, est déposé sur le matériau. D'après des analyses élémentaires (XRF), nous avons pu déterminer la quantité de silice déposée après post-traitement. Pour CBV8020, il s'agit d'une quantité de 0,31 % du poids total de zéolithe, alors que pour la ZSM-5_{NF} cette quantité est presque trois fois plus grande, soit près de 0,85 % en poids. Reitmeier *et al.* ont montré par MET que l'épaisseur de la couche de silice recouvrant la surface est d'environ 2-3 nm après trois étapes de passivation d'une zéolithe commerciale ZSM-5 de SAR 45, tout en notant que le dépôt se produisait plutôt au hasard sur la zéolithe après hydrolyse du TEOS par calcination.²⁴² Le phénomène observé pour notre zéolithe ZSM-5_{NF} s'explique certainement par le fait que la surface externe de ces cristaux est plus grande, car ses cristallites sont plus petites ou par une rugosité de surface externe plus marquée. Malheureusement, la technique BET ne nous permet pas de faire la différence entre surface disponible à l'intérieur des pores de la zéolithe ou à l'extérieur, en surface des cristallites. Cependant, comme le volume microporeux apparaît peu affecté, il est fort probable que cette différence de poids soit bien liée à la morphologie de la

surface externe de nos zéolithes traitées (ZSM-5_{NF}), ce qui peut conduire à un rétrécissement marqué de l'embouchure des pores, et donc en diminuer l'accessibilité.

Tableau 19 : caractérisations des zéolithes ZSM-5 passivées et parentes

Zéolithe	SAR (XRF)	S _{BET} (m ² /g)	V _μ (cm ³ /g)	Acidité (mmol H ⁺ /g)
CBV5020	25*	402	0,14	0,86
CBV5020_p1	-	349	0,14	-
CBV5020_p2	-	348	0,13	0,69
CBV5020_p3	-	321	0,13	0,46
CBV8020	52*	425*	-	0,61
CBV8020_p1	-	-	-	-
CBV8020_p2	-	-	-	0,51
CBV8020_p3	61	-	-	0,22
ZSM-5 _{NF}	27	342	0,12	0,73
ZSM-5 _{NF} _p1	30	332	0,11	
ZSM-5 _{NF} _p2	35	322	0,11	0,49
ZSM-5 _{NF} _p3	37	330	0,11	0,33

* données Zeolyst

Les expériences d'adsorption-désorption d'azote sur les zéolithes ZSM-5_{NF}_p2 et ZSM-5_{NF}_p3 nous informent, quant à elles, sur la diminution des valeurs de S_{BET} après passivation, ce qui représente de 3% à 6% de la surface totale. Le même phénomène est observé pour les zéolithes commerciales, et même plus drastiquement, car la première étape de passivation est plus marquée vis-à-vis de cette S_{BET}. En effet, CBV5020 perd 13% de sa surface totale alors que son volume microporeux reste sensiblement le même, car seuls 0,01 cm³/g sont perdus après trois traitements. Ces différents résultats confirment bien le phénomène de passivation de la surface externe de nos matériaux.

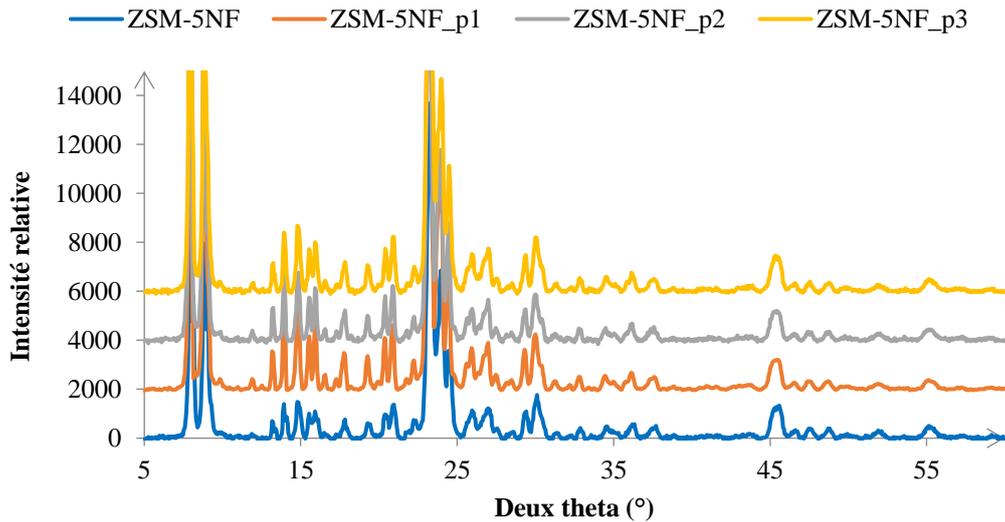


Figure 63 : DRX des zéolithes ZSM-5_{NF}, native et passivées

La Figure 63, représentant les DRX de la zéolithe native ZSM-5_{NF} et des zéolithes résultantes des trois traitements successifs, nous prouve que les étapes de passivation ne sont accompagnées d'aucune perte de cristallinité notable, ni même de l'apparition d'une nouvelle phase cristalline. En effet, les raies de diffraction caractéristiques de la structure MFI sont conservées, elles ne sont pas perturbées même après trois traitements successifs et aucune raie supplémentaire n'apparaît, signes que la phase ZSM-5 demeure la seule phase cristalline présente après passivation et que sa cristallinité n'est pas affectée. D'après ces informations, la silice est amorphe et ne devrait être déposée qu'à la surface externe des zéolithes ZSM-5 sans affecter le réseau cristallin. En parallèle, ces mêmes zéolithes ont été analysées par MEB, et seule la zéolithe ayant subi trois étapes de passivation a été comparée à la zéolithe parente (Figure 64).

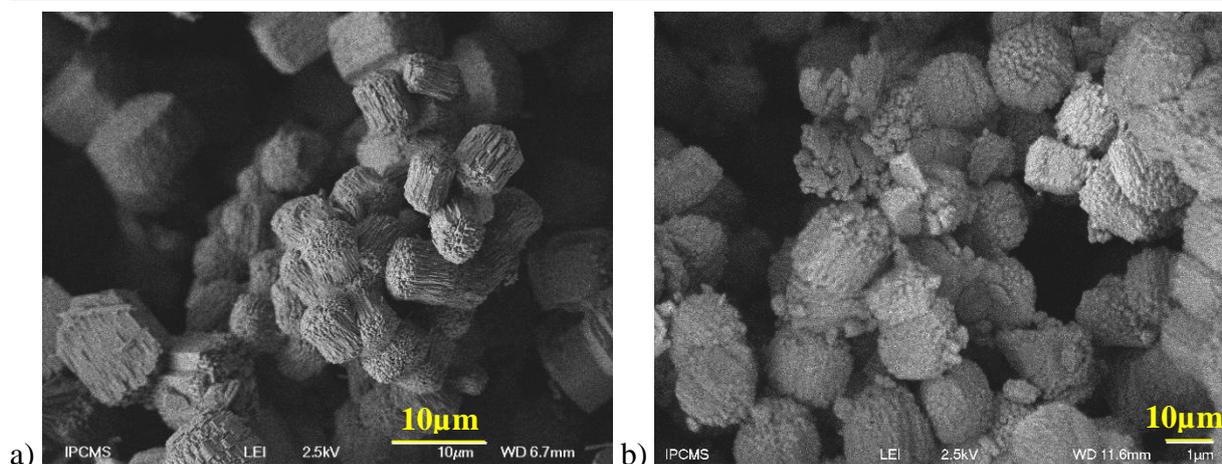


Figure 64 : images MEB de ZSM-5_{NF} a) parente b) après 3 étapes de passivation

En comparaison aux deux zéolithes commerciales dont les cristaux sont de taille nanométrique, les cristaux de ZSM-5_{NF} sont relativement allongés dans leur direction c, même si la longueur du cristal dans un plan perpendiculaire à cet axe reste nanométrique. Néanmoins, même si ces cristaux possèdent une longueur micrométrique suivant l'axe c, ils demeurent efficaces pour éviter des limitations diffusionnelles en catalyse. Il est d'ailleurs avéré que les canaux actifs en catalyse de la zéolithe ZSM-5 sont ceux parallèles aux axes a et b.²⁷⁹ L'arrangement typique de ces cristaux allongés en « nano-frites » induit de la mésoporosité intercrystalline, confirmée par une analyse de taille de pores BJH (Figure 65 et Figure 66). Ces figures présentent les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution en taille des pores des couples de zéolithes ZSM-5_{NF} / ZSM-5_{NF_p3} et CBV5020 / CBV5020_p3, respectivement. La zéolithe ZSM-5_{NF} possède une mésoporosité bimodale marquée entre 2 et 4 nm, et une autre moins prononcée entre 40 et 50 nm. Aucun de ces deux types de mésopores ne semble être sérieusement affecté par la procédure de passivation. A contrario, la zéolithe commerciale triplement passivée (CBV5020_p3) subit une perte conséquente de mésopores dont la taille est comprise entre 2 et 4 nm. Même si la microscopie MEB confirme que ZSM-5_{NF_p3} conserve sa structure en « nano-frites » (Figure 64), le traitement de silylation affecte la porosité texturale des agrégats, bien qu'il semble limiter leur désagrégation. Par conséquent, nous pouvons affirmer que la passivation ne modifie pas drastiquement la surface interne. Néanmoins, la petite augmentation de la distribution des mésopores d'une taille comprise entre 2 et 4 nm pour la zéolithe ZSM-5_{NF_p3} indique l'introduction d'une porosité additionnelle,

²⁷⁹ W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, « Atlas of Zeolite Structure Types », 4th revised Ed., Elsevier (1996) p 146-147

certainement liée aux multiples dépôts de couches siliciques. En plus, de telles surfaces créées par couches nanométriques diminuent drastiquement la concentration des hydroxyles de surface, ce qui se traduit par une diminution du nombre total de sites acides de Brønsted (Tableau 19).

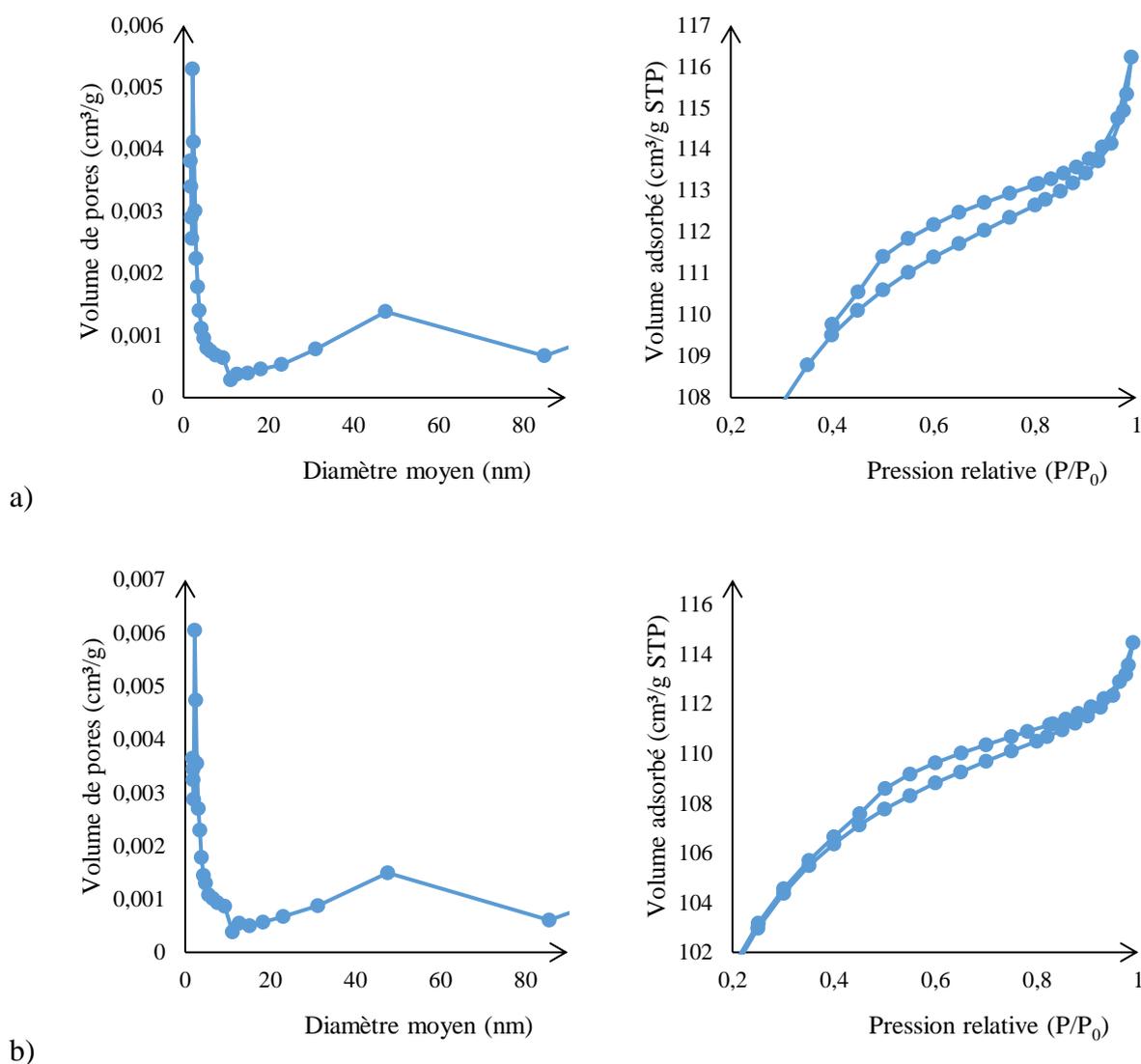


Figure 65 : distribution de la taille des pores (gauche) et isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K (droite) de a) ZSM-5_{NF} et b) ZSM-5_{NF_p3}

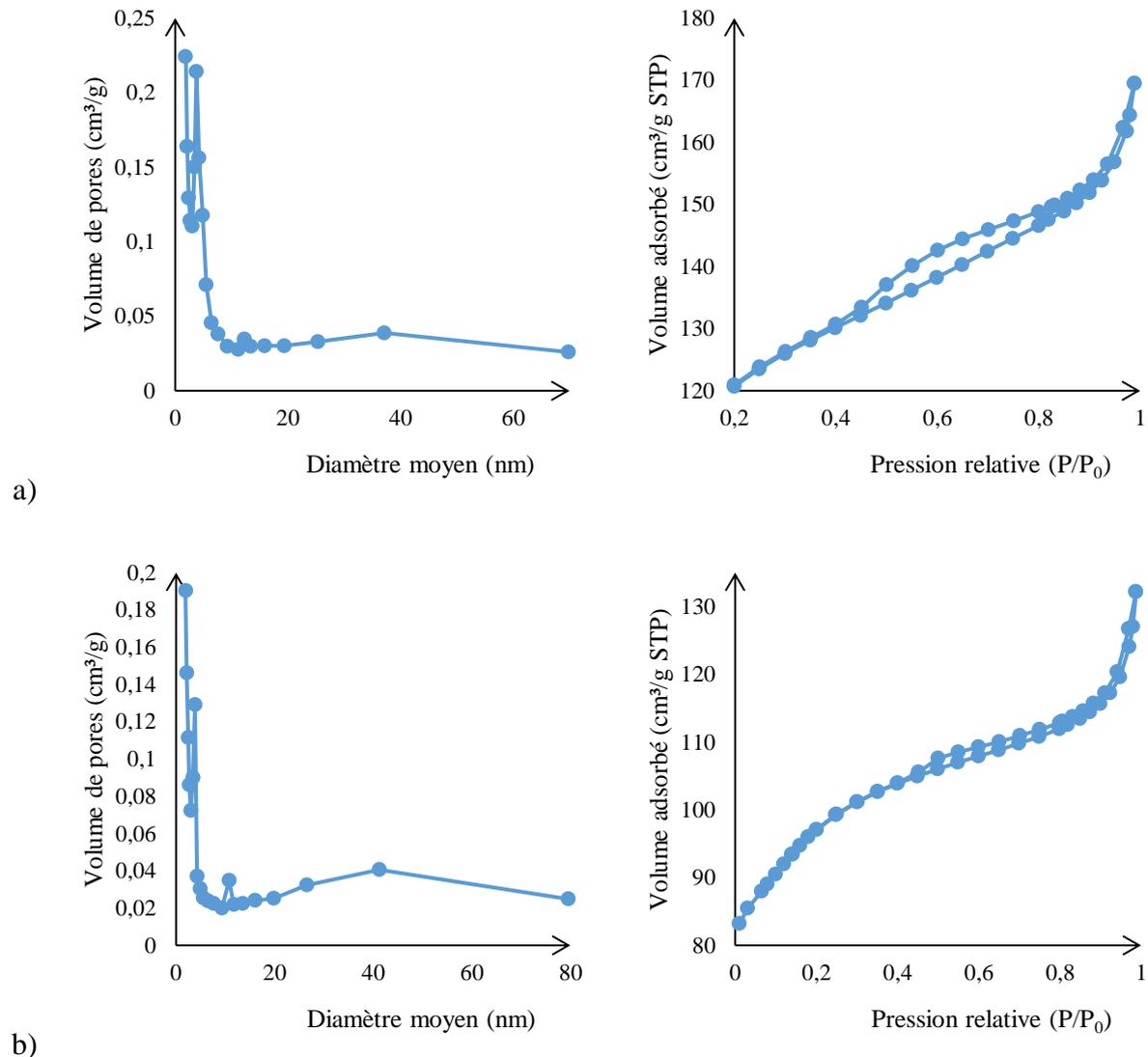


Figure 66 : distribution de la taille des pores (gauche) et isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K (droite) de a) CBV5020 et b) CBV5020_p3

L'impact de ce traitement post-synthèse sur les différentes zéolithes a été évalué dans la réaction de méthanol-to-oléfins (MTO), développée au laboratoire par un autre doctorant, mais aussi dans une réaction d'acylation de Friedel-Crafts entre l'anisole et un acide carboxylique (Figure 29), dont les résultats sont présentés en Figure 67. Les zéolithes modifiées ont ainsi pu être plus précisément caractérisées en termes d'activité / sélectivité dans ces réactions modèles.

Pour cette réaction d'acylation, nous avons choisi d'étudier la zéolithe commerciale CBV5020 (Zeolyst) ayant subi trois traitements de passivation et dont la caractérisation est décrite précédemment, ainsi qu'une autre zéolithe commerciale H-BEA (Zeochem, SAR 13,6), dont la caractérisation précise n'a pas été réalisée, mais qui s'avère être une structure de choix

pour les acylations de Friedel-Crafts.¹³⁰ Les différents résultats obtenus avec ces catalyseurs sont présentés dans la Figure 67.

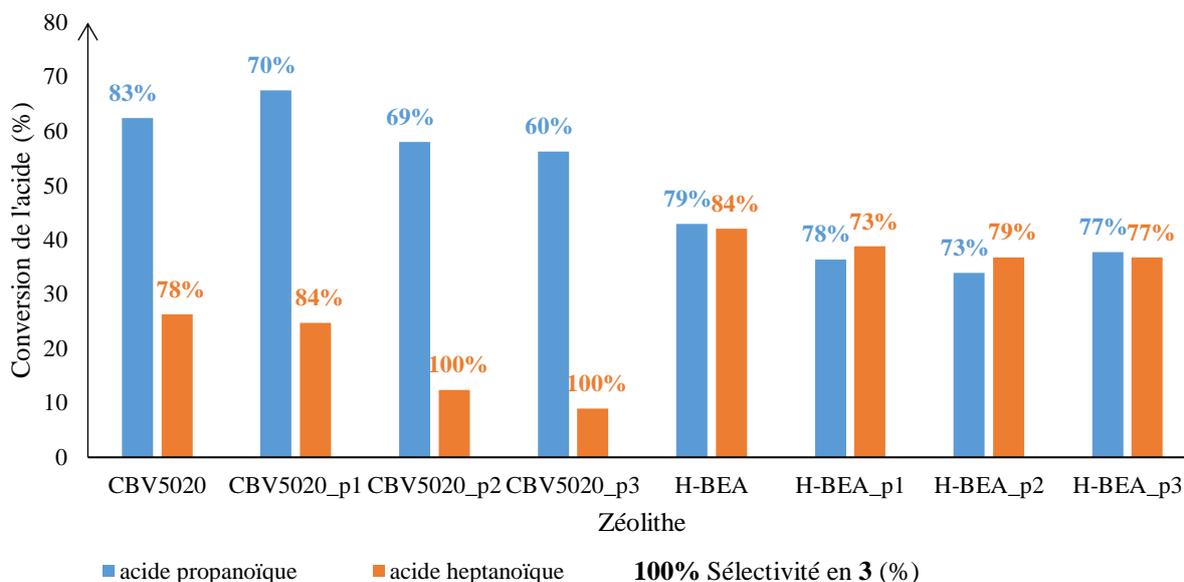


Figure 67 : conversions et sélectivités dans la réaction d'acylation entre anisole et acide carboxylique pour des catalyseurs commerciaux passivés (CBV5020 et H-BEA)

D'après les résultats obtenus, il apparaît que la passivation de la surface externe de la zéolithe BEA, effectuée dans les mêmes conditions que pour ZSM-5, n'affecte que très peu l'activité et la sélectivité en produits d'acylation. En effet, la conversion avoisine les 40% avec ou sans passivation, et la sélectivité en produits d'acylation **3** oscille autour des 80%. Cela nous permet de tirer deux conclusions, en excluant que ce traitement n'ait aucun effet sur la zéolithe BEA : (i) la passivation n'affecte que la surface externe de cette zéolithe, car les zéolithes passivées présentent la même activité catalytique que la zéolithe parente dans ces réactions d'acylation de l'anisole par l'acide propanoïque ou par l'acide heptanoïque ; (ii) cette réaction ne peut avoir lieu qu'au sein des pores de la zéolithe et les sites acides externes n'entrent pas, ou très peu, en jeu. A contrario, le comportement de la zéolithe ZSM-5 est différent et cela principalement pour l'acylation en présence d'acide à longue chaîne (C₇). En effet, les zéolithes MFI possèdent des pores de taille moyenne (5,5 Å) en comparaison à ceux de la BEA (7 Å). Nous remarquons alors que la réaction avec l'acide propanoïque se déroule au sein de la zéolithe ZSM-5, comme la conversion en acide reste proche de 60%, pour une sélectivité en produits d'acylation autour de 70%, et cela que le catalyseur ait ou non sa surface externe inerte ou non.

Les conversions en acide heptanoïque obtenues avec les ZSM-5 traitées par silylation sont bien plus faibles. La conversion en acide, relativement faible pour la zéolithe parente CBV5020, chute de 26% à 9% pour l'échantillon CBV5020_p3, alors que la sélectivité en produits d'acylation augmente. Ces résultats nous poussent à croire que la réaction d'acylation avec l'acide heptanoïque n'a pas lieu au sein de la zéolithe ZSM-5, puisque plus la surface externe est rendue inerte par passivations successives, plus la conversion en AH chute, ce qui n'est pas du tout le cas pour la zéolithe BEA.

Pour conclure, nous avons pu mettre en évidence que la passivation de différentes zéolithes pouvait nous informer sur la réactivité au sein même des pores (ou non) de celles-ci. L'intérêt de cette technique de passivation est qu'elle ne détruit pas structurellement la zéolithe, permettant son utilisation en catalyse de la même manière qu'un catalyseur non traité, car seul un léger impact sur la mésoporosité est observé via cette technique.

4- 3- Modification post-synthèse : création d'EFAl et son retrait éventuel

Certaines zéolithes possèdent naturellement de l'aluminium en dehors du réseau cristallin (EFAl), espèces très intéressantes en catalyse acide.²⁸⁰ Cependant, il est aussi possible, par une technique de traitement à la vapeur d'eau, décrite au Chapitre 2, d'exalter la présence de ces espèces EFAl. Ce traitement hydrothermique permet, en plus de la formation et de la migration d'espèces d'aluminium hors du réseau, la consolidation des sites défectueux par condensation des groupes silanols. L'activité catalytique des zéolithes peut ainsi être améliorée car la formation d'EFAl par ce traitement entraîne la formation de mésoporosité au sein de la zéolithe, ou alors parce qu'un effet de polarisation plus marqué de ces espèces cationiques est ajouté à proximité de sites acides de Brønsted.²⁸¹ Ces espèces sont décrites comme étant des sites acides actifs, même si on ne peut pas encore totalement expliquer leur nature ou comment elles affectent les sites acides de Brønsted vicinaux. Elles occupent bien souvent des positions cationiques ou la place d'oxydes intra-zéolithiques, et se présentent sous différentes formes, les

²⁸⁰ S. M. T. Almutairi, B. Mezari, G. A. Filonenko, P. C. M. M. Magusin, M. S. Rigutto, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, *ChemCatChem* 5 (2013) 452-466

²⁸¹ J. Huang, Y. Jiang, V. R. R. Marthala, B. Thomas, E. Romanova, M. Hunger, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3811-3818

plus communes sont AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, et AlOH^{2+} ainsi que les espèces monomériques AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou mêmes des clusters.^{281,282,283,284,285,286}

Nous avons fait le choix de réaliser ces expériences de création d'EFAl sur quelques catalyseurs commerciaux que nous avons ensuite testés dans la réaction test d'acylation de Friedel-Crafts (Figure 29). Pour vérifier l'effet précis de ces espèces chimériques en catalyse acide, nous avons ensuite lessivé cet EFAl par une technique chélatante (EDTA).^{287,288} Ainsi, ce sont deux zéolithes commerciales, CBV5020 et H-BEA (Zeochem), qui ont été traitées de cette manière. La Figure 68 résume les résultats obtenus lors de l'acylation de l'anisole par l'acide propanoïque en présence de nos différents catalyseurs préparés.

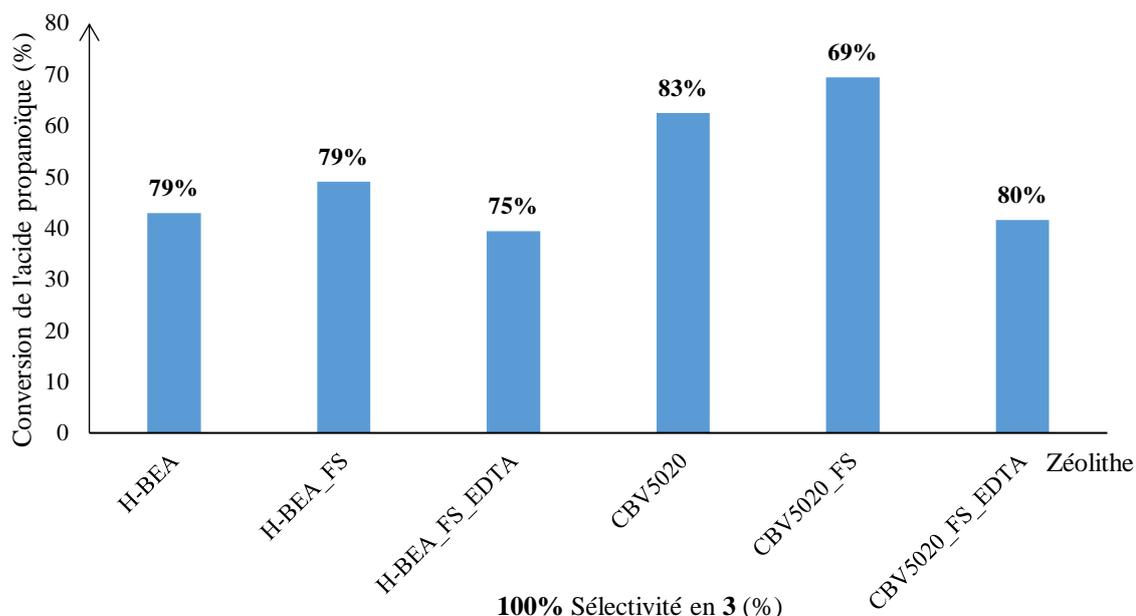


Figure 68 : introduction d'EFAl et retrait par EDTA sur les zéolithes H-BEA et CBV5020 et leur réactivité dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts

²⁸² D. L. Bhering, A. Ramírez-Solís, C. J. A. Mota, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4342-4347

²⁸³ C. J. A. Mota, D. L. Bhering, N. Rosenbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 43 (2004) 3050-3053

²⁸⁴ G. Agostini, C. Lamberti, L. Palin, M. Milanese, N. Danilina, B. Xu, M. Janousch, J. A. van Bokhoven, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 667-678

²⁸⁵ P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. van der Waal, J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, H. van Bekkum, *J. Catal.* 180 (1998) 234-244

²⁸⁶ J. A. van Bokhoven, A. L. Roest, D. C. Koningsberger, J. T. Miller, G. H. Nachttegaal, A. P. M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6743-6754

²⁸⁷ G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 2594-2596

²⁸⁸ B. Xu, S. Bordiga, R. Prins, J. A. van Bokhoven, *Applied Catalysis A Gen.* 333 (2007) 245-253

Les zéolithes déaluminées par vapeur d'eau (FS ou fort steaming) permettent d'augmenter la conversion en acide propanoïque par rapport à la zéolithe parente, et cela, quelle que soit la zéolithe considérée. Cette conversion augmente légèrement de 43% à 49% pour BEA, et de 62% à 69% pour ZSM-5, sans perte significative de la sélectivité en produits d'acylation **3**. Par ailleurs, lorsque l'EFAl est retiré par une technique utilisant l'EDTA en tant qu'agent complexant, la conversion en acide diminue. Cet effet est plus marqué pour la zéolithe ZSM-5_FS_EDTA avec une perte de 20%, contre 10% pour BEA_FS_EDTA, même si la sélectivité en produits d'acylation se maintient autour de 80%, les écarts pouvant être liés aux erreurs de calculs. En effet, le traitement utilisant la vapeur d'eau est susceptible d'endommager la structure de la zéolithe, et d'après nos résultats, les sites catalytiques de CBV5020 semblent proportionnellement plus affectés que ceux de H-BEA. Par ailleurs, CBV5020_FS possède un SAR de près du double de celui de CBV5020, de 41 contre 25. Par ailleurs, le même phénomène d'augmentation du SAR en fonction des traitements successifs est aussi observé entre H-BEA (14), H-BEA-FS (39) et H-BEA-FS-EDTA (42). Ceci prouve bien l'efficacité du traitement du retrait de l'aluminium hors du réseau ainsi que l'effet de la complexation de ces mêmes espèces, et même d'autres, par l'EDTA car le SAR augmente légèrement et le nombre de sites acides de Lewis disponibles diminue.

Par extension, ces résultats prouvent que l'acidité de Lewis naturellement présente dans nos zéolithes, associée aux espèces d'EFAl, est bénéfique pour le mécanisme réactionnel de cette acylation opérant au sein de nos deux catalyseurs commerciaux.

4- 4- Modification post-synthèse : dopage de zéolithes commerciales par des métaux

Ce paragraphe s'inspire de notre récente publication concernant l'utilisation de zéolithes dopées par des métaux de transition dans cette réaction d'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque (Figure 43).²⁸⁹ Ainsi, nous avons dopé différentes zéolithes acides H-BEA et H-ZSM-5, en ajoutant du nickel, de l'argent et du fer, et cela par échange cationique ou imprégnation (Chapitre 2).

²⁸⁹ C. Bernardon, M. Ben Osman, G. Laugel, B. Louis, P. Pale, *Comptes-Rendus Chimie* (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.03.008>

Les zéolithes ZSM-5 et BEA ainsi métallées sont présentées dans le Tableau 20. Leurs différentes caractérisations démontrent que le SAR augmente légèrement après dopage en comparaison aux zéolithes d'origine, ce qui indique que les ions métalliques s'échangent peut-être avec les espèces d'EFAl naturellement présentes au sein du réseau cristallin. Néanmoins, les mesures d'adsorption-désorption d'azote, qui renseignent sur les surfaces spécifiques, démontrent que ces surfaces diminuent après l'addition de métal, et cela quelle que soit la zéolithe, suggérant que les espèces métalliques se déposent à l'intérieur du système poreux. Parallèlement, la titration par échange isotopique valide ces hypothèses car la concentration en sites acides de Brønsted diminue quand la quantité de métal augmente. Et cette diminution est plus prononcée pour les zéolithes à haute densité en sites acides, comme la H-BEA-1 qui possède une acidité de 2,35 mmol H⁺/g. Par XRF, nous avons également accès à la quantité de métal réellement intégrée à la zéolithe, et celle-ci n'est absolument pas proportionnelle à la quantité initialement utilisée, car elle dépend notamment de la nature du métal mais aussi de la méthode utilisée.¹⁴⁴ Ces divers résultats nous suggèrent que la densité en sites acides et leur proximité ont une réelle influence sur l'introduction du métal au sein des pores de la zéolithe. D'ailleurs, des travaux antérieurs ont déjà prouvé que ces traitements post-synthèse n'ont pas d'effet destructeur sur la structure cristalline de nos zéolithes,^{290,291} confirmant nos résultats.

²⁹⁰ S. Tamiyakul, W. Ubolcharoen, D. N. Tungasmita, S. Jongpatiwut, *Catal. Today* 256 (2015) 325-335

²⁹¹ A. J. Cruz-Cabeza, M. D. Esquivel-Merino, C. Jimenez-Sanchidrian, F. J. Romero-Salguero, *Micropor. Mater.* 5 (2012) 121-134

Tableau 20 : caractérisation des zéolithes dopées avec des métaux (SAR, S_{BET} , nombre de sites acides de Brønsted et quantité de métal réelle)

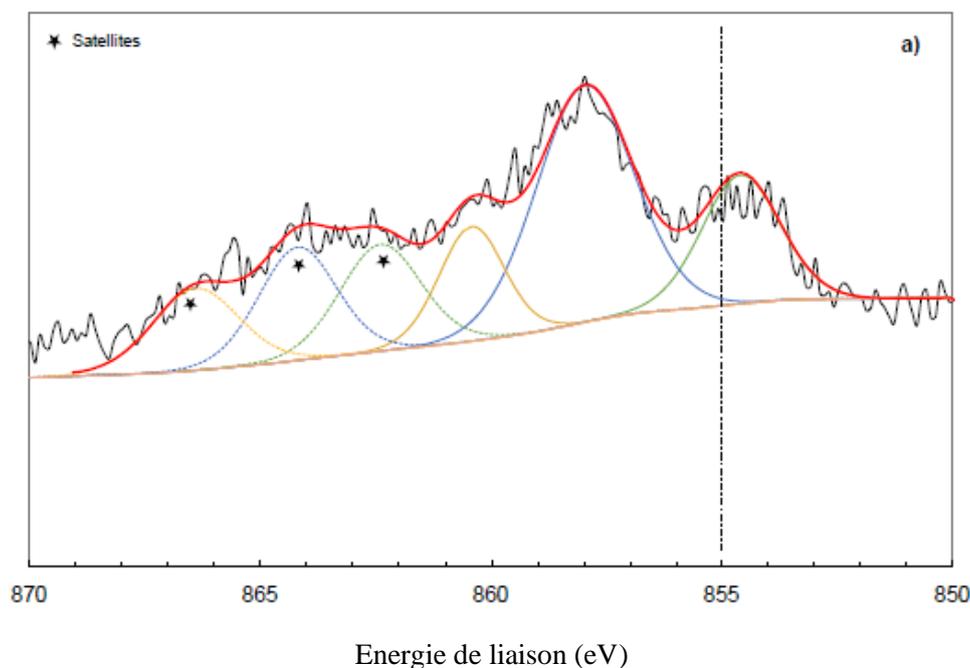
Catalyseur	Quantité metal (% poids, XRF)	SAR (XRF)	S_{BET} (m ² /g)	Acidité (mmol H ⁺ /g)
H-ZSM-5	-	12,5	392	1,58
H-ZSM-5_1%Ni	1	-	332	1,43
H-ZSM-5_4%Ni	3,65	17,4	319	1,24
CBV2314	-	11,5	425	1,48
CBV2314_2,6%Ag	0,01	15,3	-	1,60
CBV2314_5,3%Ag	0,03	15,5	-	1,16
H-BEA-1	-	14,9	-	2,35
H-BEA-1_1%Ni	1	16,2	-	1,33
H-BEA-2	-	13,8	485	1,63
H-BEA-2_0,25%Fe	7,2	-	-	1,40
H-BEA-2_10%Fe	12,4	14,8	379	0,85

L'analyse chimique par XRF révèle que la charge en argent atteint une valeur de 0,24 mmol/g de catalyseur après deux étapes d'échange cationique, ce qui signifie que les ions argent substituent approximativement 1/6 des sites acides de Brønsted de la zéolithe CBV2314 (1,48 mmol O-H/ g). Le fait que si peu d'argent soit incorporé par cette méthode d'échange semble indiquer que les espèces métalliques sont : (i) soit cationiques et fortement dispersées et isolées, compensant ainsi la charge négative de la structure zéolithique ; (ii) soit l'argent est présent sous la forme de nanoparticules métalliques en surface externe du cristal, bloquant ainsi l'accès aux pores de la zéolithe. L'étude XPS réalisée à l'UMPC à Paris sur notre zéolithe CBV2314_5,3%Ag met en évidence un pic symétrique et étroit d'Ag 3d_{5/2}, centré à 368,6 eV. Ce résultat suggère que l'argent est présent exclusivement au degré d'oxydation 0,²⁹² suggérant plutôt la seconde hypothèse.

Par ailleurs, la chute drastique de la surface spécifique de 485 m²/g à 379 m²/g entre la zéolithe H-BEA-2 et H-BEA-2_10%Fe suggère la présence d'oxydes de fer sous forme de cristallites désordonnés car leurs raies caractéristiques en DRX n'apparaissent pas sur les

²⁹² M. Ramstedt, P. Franklyn, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 855-858

diffractogrammes de ces matériaux.²⁹³ La zéolithe H-BEA-2_10%Fe présente un spectre XPS Fe 2p_{3/2} pouvant être déconvolué en deux parties, la première centrée à 710,6 eV et la seconde à 711,8 eV. D'après les travaux de Gurgul *et al.*, toutes les raies d'énergie de liaison liées à Fe_{3/2} sont supérieures à 710,5 eV.²⁹⁴ Ce qui implique que le fer intégré au sein de nos zéolithes se trouve sous la forme de Fe³⁺, et cela dans différents environnements. En plus, les mêmes auteurs ont également démontré la présence d'ions fer n'appartenant pas à la structure cristalline (Fe₃O₄ et Fe₂O₃), via la spectroscopie Mössbauer.



²⁹³ M. Mauvezin, G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 928-935

²⁹⁴ J. Gurgul, K. Latka, I. Hnat, J. Rynkowski, S. Dzwigaj, *Micropor. Mesopor. Mater.* 168 (2013) 1-6

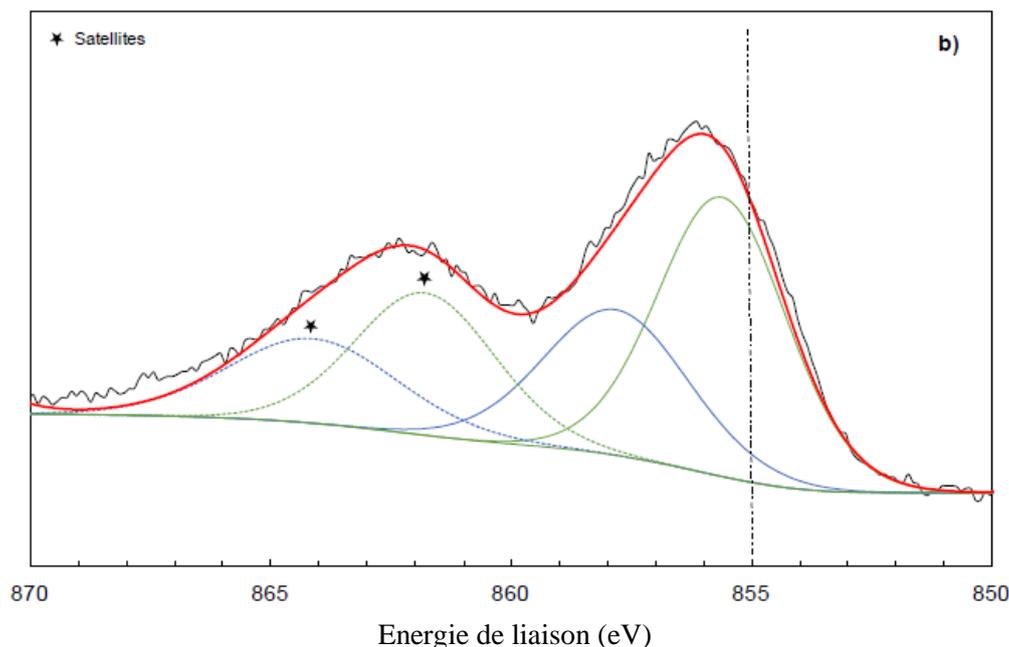


Figure 69 : spectres XPS Ni 2p_{3/2} des zéolithes a) ZSM-5_1%Ni et b) ZSM-5_4%Ni

La caractérisation au synchrotron des zéolithes ZSM-5 dopées au nickel a prouvé la présence de cations Ni²⁺ de compensation et des espèces d'oxydes de nickel dans leurs canaux.^{295,244} Ces résultats sont d'ailleurs en parfaite adéquation avec les spectres Ni 2p_{3/2} XPS de ces catalyseurs (Figure 69). Pour ZSM-5_1%Ni, le spectre peut être déconvolué en trois parties, la première centrée à 854,6 eV, et les deux autres respectivement à 857,9 eV et 860,4 eV (Figure 69 a). Chaque signal appartient à un cation nickel bien particulier. En prenant en compte l'énergie de liaison du NiO non supporté à 853,7 eV, le pic à 854,6 eV peut être assigné au Ni²⁺ des sites octaédriques du NiO supporté, et le pic à 857,9 eV peut lui être assigné au Ni²⁺ en position tétraédrique des oxydes Ni-Al de type spinelle.²⁹⁶ Le dernier pic à 860,4 eV peut, quant à lui, être attribué au Ni²⁺ localisé à l'intérieur des canaux de la zéolithe agissant comme cation de compensation de charge.

Pour ZSM-5_4%Ni, le spectre peut être déconvolué en deux contributions, à 855,6 eV et à 857,8 eV (Figure 69 b). D'après nos résultats précédents, le premier pic est assigné au Ni²⁺ des espèces NiO. Le second possède une énergie de liaison en accord avec une structure de type oxyde de Ni-Al. Cependant, le premier pic se déplace vers une plus haute énergie de liaison, de 854,6 à 855,6 eV, lorsque la teneur en nickel augmente. Cette variation d'énergie suggère que

²⁹⁵ A. J. Maia, B. Louis, Y. L. Lam, M. M. Pereira, *J. Catal.* 269 (2010) 103-109

²⁹⁶ J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellon, A. Jiménez-Lopez, *J. Mol. Catal. A* 145 (1999) 169-181

l'environnement des ions Ni^{2+} dans la zéolithe ZSM-5_4%Ni est différent de celui des cations dans la zéolithe ZSM-5_1%Ni, et peuvent peut-être être considérés comme des ions Ni^{2+} de l'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_2$ comme l'a proposé l'équipe de Grosvenor.²⁹⁷ Par ailleurs, nous observons un premier pic bien plus marqué pour la zéolithe la plus chargée en nickel, ce qui indique un plus important taux de Ni^{2+} en surface pour ZSM-5_4%Ni par rapport à ZSM-5_1%Ni. Cette augmentation d'intensité à faible énergie peut être la conséquence d'une migration moindre des ions Ni^{2+} au sein des pores de la zéolithe.

Pour résumé, nos différents catalyseurs contiennent de l'argent métallique, du fer au degré d'oxydation +III, et du nickel +II, sous la forme d'oxydes.

En catalyse, la localisation et la distribution du métal de coordination sont des paramètres qui varient d'un matériau à un autre, et toutes ces particularités sont directement reliées à leurs performances catalytiques.¹³⁰ En effet, les métaux de transition ajoutés agissent en tant que sites acides de Lewis et peuvent accroître l'activité des catalyseurs. Les performances catalytiques de nos zéolithes dopées par ces trois métaux ont été évaluées dans la réaction d'acylation décrite précédemment, et leurs résultats comparés à ceux de leurs zéolithes parentes (Tableau 21 et Tableau 22). Toutes ces données démontrent une nette diminution de la conversion en acide propanoïque, et cela quel que soit le catalyseur dopé considéré, prouvant un effet néfaste de la présence de ces métaux pour cette réaction. Toutefois, ces effets induits par la présence de métaux sont dépendants de la nature du métal et / ou de la manière dont il est chargé. Le « TOF » est ici un paramètre formulé comme étant la quantité de produits d'acylation formés (**3**) par mole de sites acides H^+ en une heure. Ce TOF est calculé en partant du principe que tous les sites acides de Brønsted contenus dans la zéolithe sont accessibles et actifs, et il permet de renseigner sur l'activité intrinsèque de nos catalyseurs.

²⁹⁷ A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, N. S. Mc Intyre, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1771-1779

Tableau 21 : résultats des zéolithes ZSM-5 dopées à l'Ag et au Ni dans l'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque

Catalyseur	Conversion acide propanoïque (%) ^a	Sélectivité en 3 (%) ^a	TOF (10 ² .h ⁻¹) ^b
H-ZSM-5	79	43	88
H-ZSM-5_1%Ni	23	55	37
H-ZSM-5_4%Ni	23	55	42
CBV2314	75	41	86
CBV2314_2,6%Ag	3	100	8
CBV2314_5,3%Ag	4	100	14

^a Calculs à partir de RMN ¹H

^b Calculs basés sur la densité en sites acides de Brønsted

Les résultats catalytiques des ZSM-5 dopées nous prouvent que la présence d'argent au sein de CBV2314 fait chuter de manière drastique la conversion en acide de 75% à 3-4%, et cela bien que la quantité d'argent présente soit très faible, de 0,01% après un échange et de 0,03% après le second échange (Tableau 21). Il semble alors évident que même si cette quantité est négligeable, elle a tout de même un fort effet inhibiteur, ce qui nous laisse supposer que l'argent se trouve sous forme de nanoparticules déposées à la surface externe de nos catalyseurs, réduisant considérablement l'accessibilité des pores. La présence de telles particules a d'ailleurs déjà été mise en évidence sur des zéolithes de type Ag-FAU par HRTEM (*au sein de notre groupe sans avoir encore été publié*). Pour les catalyseurs dopés au Ni, la conversion en acide propanoïque chute de 79% à 23% pour ZSM-5_1%Ni et ZSM-5_4%Ni par rapport à leur zéolithe parente. L'effet négatif du nickel sur cette réaction est bien moins prononcé que celui de l'argent. L'augmentation de la teneur en nickel ne semble pas influencer la sélectivité en produits d'acylation **3** qui reste de 55%. Les valeurs de TOF des deux zéolithes ZSM-5 dopées au nickel sont sensiblement identiques et moitié moindre que celle de la zéolithe parente (88.10⁻²/h), en effet il diminue à 37.10⁻²/h pour ZSM-5_1%Ni, et à 42.10⁻²/h pour ZSM-5_4%Ni, en accord avec le fait que des espèces métalliques inactives sont formées dès que le dopage dépasse 1% en poids. En tout cas, quelle que soit la nature ou la quantité de métal insérée (Ni ou Ag) au sein de la zéolithe ZSM-5, la zéolithe parente demeure la plus active et la plus sélective avec un rendement compris entre 30% à 40% en faveur des produits d'acylation.

Tableau 22 : résultats des zéolithes BEA dopées au Fe et au Ni dans l'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque

Catalyseur	Conversion acide propanoïque (%) ^a	Sélectivité en 3 (%) ^a	TOF (10 ² .h ⁻¹) ^b
H-BEA-1	55	70	69
H-BEA-1_1%Ni	26	73	63
H-BEA-2	25	76	48
H-BEA-2_0,25%Fe	20	77	45
H-BEA-2_10%Fe	13	100	63

^a Calculs à partir de RMN ¹H

^b Calculs basés sur la densité en sites acides de Brønsted

L'acylation de l'anisole a également été réalisée en présence de zéolithes BEA dopées au nickel et au fer (Tableau 22). Tout comme pour ses homologues ZSM-5, H-BEA-1_1%Ni conduit à une importante chute de la conversion de l'acide propanoïque, de 55% à 26%, en comparaison avec H-BEA-1. De façon assez surprenante, la même sélectivité en produits d'acylation **3** est obtenue et les valeurs de TOF sont équivalentes. Ce comportement est relativement différent de celui observé pour les zéolithes ZSM-5 dopées au nickel. Ceci s'explique peut-être par le fait que le dopage de H-BEA-1_1%Ni a été réalisé par imprégnation, ce qui favorise certainement la formation de petites particules de nickel, à l'opposé d'une distribution sous la forme de cations de compensation. La faible conversion en acide propanoïque obtenue avec H-BEA-1_1%Ni est sûrement liée à la rapide formation de coke sur les particules de Ni ou NiO. D'ailleurs, ZSM-5_1%Ni et H-BEA-1_1%Ni, contenant donc les mêmes teneurs en nickel, permettent une conversion de l'acide relativement similaire, de 23% et 26%, respectivement ; même si la chute de cette conversion vis-à-vis des zéolithes parentes est bien plus prononcée pour ZSM-5. Les espèces de nickel sont probablement de natures différentes, et, en plus, leurs distributions dépendent fortement de la structure de la zéolithe hôte, et notamment de son système poreux. En effet, la zéolithe BEA est bien plus à même d'offrir l'accessibilité à l'anisole et à l'acide carboxylique. Bien que la conversion en acide chute en présence de nickel, aucune variation notable n'est observée vis-à-vis de la sélectivité en produits d'acylation **3** pour H-BEA-1_1%Ni en comparaison à la zéolithe parente. Les zéolithes H-BEA-2_0,25%Fe et H-BEA-2_10%Fe induisent aussi une chute de la conversion

de l'AP, à 20% et à 13%, respectivement, et celle-ci est plus marquée lorsque la quantité de fer introduite dans la zéolithe H-BEA-2 augmente. Ces résultats montrent que le catalyseur sans fer, H-BEA-2, est bien plus actif dans la réaction d'acylation que les H-BEA-2 dopées au fer ; en effet, elle permet un rendement légèrement plus important en produits d'acylation **3**, de 19% contre 15% et 13% pour H-BEA-2_0,25%Fe et H-BEA-2_10%Fe. Il est important de remarquer que l'effet négatif sur cette réaction induit par l'introduction du fer est le moins prononcé parmi tous les métaux étudiés dans ce travail. En effet, les valeurs de TOF obtenues pour H-BEA-2 dopée au fer sont comparables au TOF de la zéolithe parente, ce qui indique une performance catalytique intrinsèque équivalente pour ces trois catalyseurs considérés.

De façon générale, en plus de leur rôle négatif de substitution aux protons au sein des zéolithes, les espèces d'argent et de nickel entraînent la chute du TOF, mettant en exergue un effet inhibiteur des espèces métalliques ou oxydes métalliques formés. En contraste, les espèces de fer paraissent inactives pour cette réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Les mêmes tendances sont d'ailleurs observées par Cruz-Cabeza *et al.*, qui mettent en évidence l'effet non bénéfique du nickel au sein des zéolithes BEA pour des réactions d'acylation.²⁹¹ À ce stade, nous pouvons facilement conclure que des effets plus ou moins prononcés au détriment de l'activité et de la sélectivité, ont été obtenus avec des zéolites dopées par des métaux. Ceci s'explique facilement par la modification de l'acidité au sein des zéolithes par la seule présence de ces métaux. Cependant, ce comportement catalytique trouve différentes explications, il peut en effet être lié à la création de sites métalliques acides de Lewis, ou alors à la diminution des sites acides de Brønsted, ou même à leur accessibilité limitée.

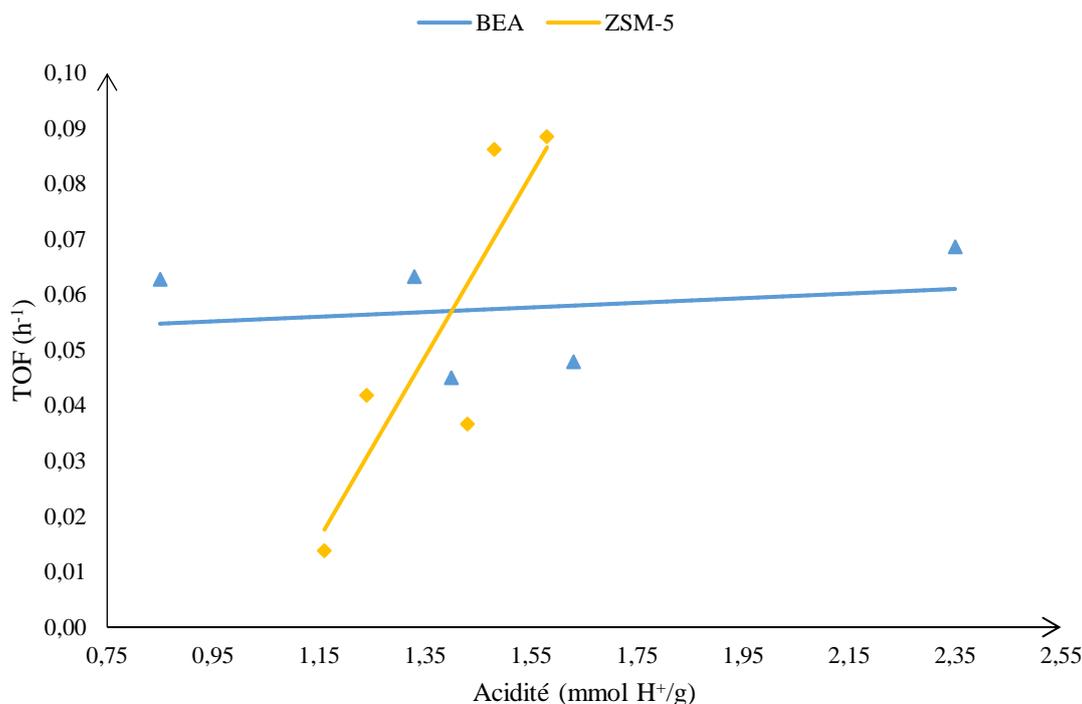


Figure 70 : valeurs de TOF en fonction de la densité en sites acides de Brønsted pour les zéolithes BEA et ZSM-5

De manière assez surprenante, deux liens distincts peuvent être établis entre valeurs de « TOF » et la densité en sites acides de Brønsted pour les zéolithes BEA et ZSM-5 étudiées (Figure 70). Alors que le TOF n'est pas franchement modifié en fonction de la densité en sites acides de Brønsted pour BEA, le TOF augmente linéairement avec l'augmentation de l'acidité pour ZSM-5. Ce comportement indique que la présence d'espèces métalliques au sein des canaux de BEA n'entrave pas l'adsorption des réactifs, ni la désorption des produits. En revanche, la présence de métaux au sein de la zéolite ZSM-5 diminue sérieusement les valeurs de TOF, donc en plus de se substituer aux protons actifs dans la réaction, les espèces métalliques empêchent le bon déroulement de la réaction. Ceci peut probablement s'expliquer par l'encombrement des pores de taille moyenne de la zéolite ZSM-5. On pourrait ainsi supposer que cette réaction d'acylation se déroulerait à l'embouchure des pores de ZSM-5 dopées, alors même que les résultats obtenus avec les H-ZSM-5 passivées nous ont précédemment permis de conclure que ce n'était pas le cas. Cependant, la tendance générale montre clairement que les valeurs de TOF obtenues avec les zéolithes dopées sont globalement inférieures à celles des zéolithes sous leur forme protique, révélant que la non-incorporation d'ions métalliques est un paramètre essentiel de l'activité élevée dans la réaction de Friedel-Crafts.

En conclusion, les résultats catalytiques ont prouvé que quelle que soit la procédure de dopage employée, les zéolithes contenant un métal de transition entraînent une baisse de la conversion en acide propanoïque et de la sélectivité en produits d'acylation **3**, en comparaison aux H-zéolithes, et cela, quel que soit le métal considéré. Ceci s'explique par une augmentation du nombre de sites acides de Lewis aux dépens de l'acidité de Brønsted. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence la tendance suivante concernant cet effet négatif : $Ag^+ > Ni^{2+} > Fe^{3+}$. Les zéolithes ne sont pas forcément les acides solides les plus actifs dans cette réaction mais ce sont elles qui sont les plus sélectives en produits d'acylation **3**, d'ailleurs, parmi toutes les zéolithes, ZSM-5 est celle qui possède la plus forte activité intrinsèque, avec une valeur de « TOF » de $90.10^{-2}/h$. Cette activité catalytique est essentiellement liée à la densité en sites acides et à l'accessibilité des sites acides de Brønsted qui jouent un rôle clé dans l'activation des réactifs ; sites qui sont d'ailleurs considérés comme les espèces catalytiques les plus actives pour l'acylation de Friedel-Crafts.

4- 5- Discrimination de l'acidité de Lewis/Brønsted

Bien que les sites acides des zéolithes soient aisément quantifiables par des techniques conventionnelles de caractérisation comme l'adsorption et la désorption de molécules sondes, suivies par spectroscopie IR, nous avons souhaité utiliser une réaction chimique pouvant être mise en œuvre facilement au laboratoire. Ainsi, le réarrangement de l'acétal de la 2-bromopropiophénone **1** en conditions acides et thermiques, dont la procédure est décrite au Chapitre 2, est utilisé comme réaction modèle pour caractériser les différents sites acides de nos catalyseurs (Figure 71).^{298,248,249} En effet, selon son mode de réarrangement, dont les résultats ont été mis en évidence grâce à une analyse d'adsorption de pyridine couplée à de l'IR, il a été décrit que chaque produit obtenu est fonction du type d'acidité impliquée dans l'ouverture de l'acétal (Brønsted, Lewis dur et Lewis mou). La 2-bromopropiophénone **2** se reforme en présence de sites acides de Brønsted, alors que l'ester **3** est obtenu par migration du phényle en

²⁹⁸ M. V. Baldovi, A. Corma, V. Fornés, H. Garcia, A. Martinez, J. Primo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 949-951

présence d'acides de Lewis durs. La dioxine **4** est, elle, formée via un déplacement d'alcoxy en présence d'acides de Lewis mous.

L'intérêt de cette réaction réside dans le fait que, même s'il est connu que la force acide des sites de Brønsted dépend de la composition de la zéolithe, il est beaucoup plus difficile d'obtenir ce type d'information vis-à-vis des acides de Lewis, apportés par des sites métalliques, compte tenu de la diversité de leur composition chimique et de leur structure cristalline. Ainsi, il est très intéressant de pouvoir savoir si nous avons affaire à des acides de Lewis durs ou mous, car ils sont déterminants pour la réactivité que nous souhaiterions prédire.²⁹⁹ Par ailleurs, obtenir des catalyseurs hétérogènes possédant à la fois une acidité de Brønsted couplée à une acidité de Lewis maîtrisée et adaptée constitue un réel challenge.³⁰⁰

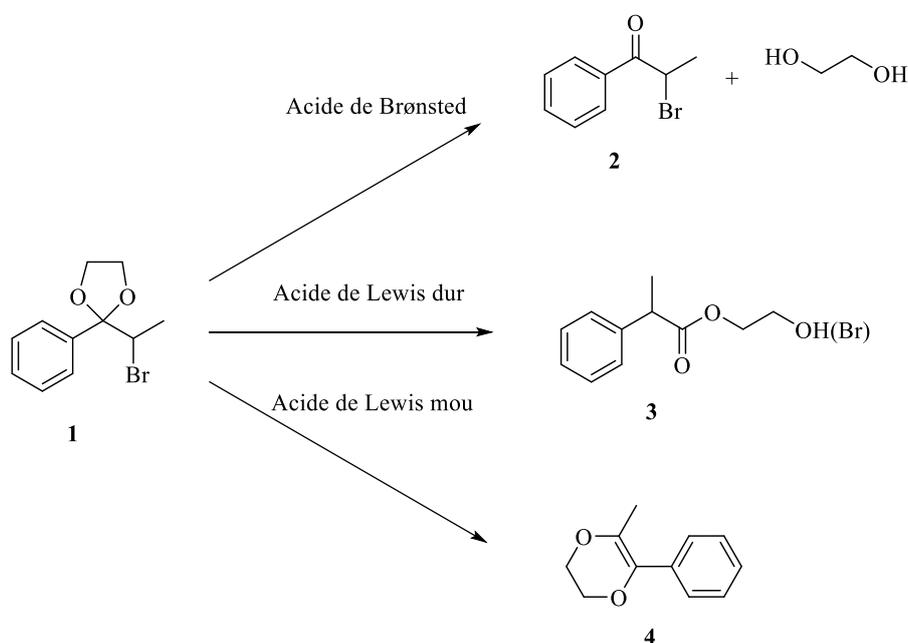


Figure 71 : réarrangement de l'acétal de la 2-bromopropiophénone dans des conditions acides

Même si les zéolithes que nous préparons sont obtenues sous forme protique, donc avec une acidité de Brønsted quasi exclusive, nous avons vu précédemment qu'il était possible d'introduire des métaux de transition ou acides de Lewis par des techniques d'échanges post-synthèse. C'est pourquoi il était intéressant de pouvoir caractériser ces différents catalyseurs

²⁹⁹ A. Corma, G. Sastre, P. Viruela, C. Zicovich-Wilson, *J. Catal.* 136 (1992) 521-530

³⁰⁰ A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, A. Corma, H. Garcia, *Dalton Trans.* 40 (2011) 6344-6360

préparés avec des métaux. En effet, certains ont été décrits dans le paragraphe précédent et leurs résultats dans ce réarrangement sont résumés dans le Tableau 23. Nous remarquons d'emblée que les catalyseurs parents, sous forme H-, mènent sélectivement, et exclusivement, au produit **2** issu de l'ouverture de l'acétal par un acide de Brønsted. Il est bon de rappeler que, quelle que soit la zéolithe considérée, cette dernière conserve une part non négligeable d'acidité de Brønsted. Bien que les méthodes de dopage par des métaux ainsi que leurs compositions diffèrent, nous essayons de comparer au mieux leur comportement catalytique. Pour le dopage des zéolithes par du nickel, on observe une variation de la réactivité en fonction de la structure de la zéolithe. En effet, introduit dans la structure MFI, le nickel ne semble pas apporter une acidité supplémentaire au catalyseur, car la sélectivité en **2** reste de 100%, ce qui n'est pas le cas pour H-BEA-1, où son addition permet de répartir la contribution acide à moitié entre les sites acides de Brønsted et ceux de Lewis durs, car les sélectivités en **2** et **3** sont de 50%. Nous remarquons également que toutes les conversions de l'acétal obtenues avec les catalyseurs testés dépassent ou avoisinent les 90%, sauf dans le cas des zéolithes dopées au nickel. Par ailleurs, quelle que soit la zéolithe considérée, il semble que l'ajout de nickel fasse chuter la conversion de l'acétal **1**, peut-être parce que le nickel sous sa forme oxydée encombre l'embouchure des pores.

Pour ce qui est du fer, introduit dans la zéolithe H-BEA-2, nous remarquons que la zéolithe résultante possède les trois types d'acidité, car les trois produits de réarrangement sont obtenus, et majoritairement celui lié aux sites acides de Lewis durs. D'ailleurs, du manganèse a également été incorporé dans la même zéolithe, et nous remarquons que le catalyseur obtenu ne possède plus aucun acide de Lewis mou, car la sélectivité en **3** est nulle, ce qui nous laisse penser que ce métal, sous cette forme, n'agit que comme un acide de Lewis dur. Ce n'est pas le cas du fer qui conserve une ambivalence d'acidité pouvant se révéler utile dans une réaction « one-pot » pour ses différents modes d'action acides. Par ailleurs, dans le cas d'un catalyseur bimétallique (H-BEA-2_5%FeMn), nous remarquons que les acidités de chaque métal considéré ne sont pas altérées par la présence de l'autre métal car les trois produits sont obtenus, et cela dans les proportions respectant les deux métaux. Pour ce qui est de l'argent, introduit ici dans une zéolithe de type ZSM-5, sa réactivité dans le réarrangement est similaire à celle des zéolithes BEA contenant du manganèse, avec de nombreux sites acides de Lewis durs. Nous n'avons malheureusement pas pu exploiter les résultats des catalyseurs dopés au manganèse dans notre réaction test d'acylation car le lessivage qui opérait avec ce métal dans nos conditions réactionnelles rendait toute analyse RMN impossible. Cependant, nous remarquons que la

répartition de son acidité est relativement proche de celle des zéolithes dopées à l'argent, de 1 : 4 (acide de Brønsted : acide de Lewis dur). Nous pouvons alors extrapoler que leur activité résultante aurait pu avoir un effet tout aussi néfaste sur la réactivité que les zéolithes dopées à l'argent, si l'on ne prenait en compte que l'acidité.

Par ailleurs, nous avons précédemment mis en évidence que l'argent induisait l'effet le plus négatif dans l'acylation de Friedel-Crafts, puis venait ensuite le nickel et finalement le fer. Nous pouvons facilement conclure, d'après ces résultats sur les types d'acidités que possèdent chacun de ces catalyseurs, que les acides de Lewis mous ont des répercussions beaucoup moins néfastes que les acides de Lewis durs, dans le cas de leur utilisation en catalyse acide dans cette réaction.

Tableau 23 : résultats catalytiques de zéolithes préparées dans le réarrangement de l'acétal

Catalyseur	Conversion	Distribution des produits (%)		
	1 (%)	2	3	4
H-BEA-2	100	100	0	0
H-BEA-2_0,25%Fe	87	17	65	17
H-BEA-2_5%FeMn	95	25	58	17
H-BEA-2_5%Mn	91	22	78	0
H-BEA-2_10%Mn	96	16	84	0
H-BEA-1	99	100	0	0
H-BEA-1_1%Ni	42	50	50	0
H-ZSM-5	12	100	0	0
H-ZSM-5_1%Ni	26	100	0	0
H-ZSM-5_4%Ni	9	100	0	0
CBV2314_2,6%Ag	96	22	78	0
CBV2314_5,3%Ag	98	22	78	0

D'autres catalyseurs dopés par des métaux ont également été préparés par certains de nos collaborateurs, et nous avons pu les caractériser par cette méthode simple de réarrangement. En effet, des zéolithes ZSM-5 ont été dopées au cuivre et à l'argent par échanges cationiques et les résultats sont résumés dans le Tableau 24. L'argent présente toujours ce profil d'acidité de

Lewis dur, alors que le cuivre présente plus un comportement similaire au fer, avec les trois types d'acidités qui participent à la réaction. Par ailleurs, les zéolithes dopées au cuivre n'ont pas pu être correctement testées en acylation pour la même raison que les zéolithes au manganèse. Le dernier résultat, mais néanmoins marquant, est obtenu avec une zéolithe H-USY commerciale, qui n'est autre qu'une zéolithe de structure FAU que l'on a traité de manière à générer de l'EFAl, entraîne une distribution légèrement différente des zéolithes protiques classiques. Il apparaît clairement que l'EFAl créé ici joue un rôle, car le produit **4** est obtenu avec une sélectivité de 2%, signe que les espèces d'EFAl en présence agissent comme des acides de Lewis mous. Ces résultats confirment la tendance que nous avons observée dans la réaction d'acylation avec des zéolithes traitées à la vapeur d'eau qui ont montré une légère amélioration des résultats catalytiques. Ceci est corrélé avec le fait que les acides de Lewis mous, que seraient les espèces **EFAl** et / ou le **fer**, ne sont pas néfastes à cette réaction.

Tableau 24 : résultats catalytiques de zéolithes préparées dans le réarrangement de l'acétal

Catalyseur	Conversion	Distribution des produits (%)		
	1 (%)	2	3	4
CBV5524	100	100	0	0
CBV5524_6%Ag	100	31	69	0
CBV5524_14%Cu	88	29	37	34
CBV2314_6%Cu	74	55	27	17
CBV2314_13%Cu	81	44	23	33
H-USY (CBV500)	95	98	0	2

Pour conclure, nous avons utilisé ces réactions de réarrangements intramoléculaires afin d'apporter une caractérisation supplémentaire aux catalyseurs dopés par des métaux car les zéolithes natives, protiques, ne possèdent qu'une réactivité unique, exclusivement liée à leurs sites acides de Brønsted. Par ailleurs, il semblerait que les acides de Lewis durs, en très grandes proportions dans les zéolithes dopées à l'argent, soient à l'origine des mauvais résultats catalytiques en acylation de Friedel-Crafts alors que les acides de Lewis mous semblent avoir des effets moins marqués. Par manque de temps, nous n'avons pas pu tester nos catalyseurs contenant de l'EFAl dans ce réarrangement, de façon à confirmer notre hypothèse sur leur mode

d'action en tant qu'acides de Lewis mous. Cela ouvre néanmoins une piste intéressante de réflexion à ce travail.

4- 6- Effet de l'acidité de Brønsted sur le craquage du n-hexane

Les transformations acido-catalysées des hydrocarbures comme le craquage ou l'isomérisation sont de grandes importances pour l'industrie pétrochimique.^{301,302} La forte inertie des réactifs de départ, les alcanes, est généralement compensée par des températures élevées et la présence de catalyseurs superacides, comme les zéolithes.³⁰³ Les zéolithes MFI ou FAU permettent de catalyser la protolyse directe des liaisons σ_{C-H} ou σ_{C-C} d'alcanes, favorisée dans le milieu confiné qu'offrent les micropores étroits.^{304,305} En plus, ces zéolithes favorisent des réactions de transfert d'hydrure.³⁰⁶ Le craquage du n-hexane est directement corrélé à la force acide des sites de Brønsted, ce qui en fait un bon choix de réaction modèle pour caractériser l'acidité de nos catalyseurs H-zéolithes.²²¹

De manière générale, 10 mg de catalyseur ont été activés sous un flux d'azote de 30 mL/min à 823 K durant 1h (rampe en température 10°/min). Le n-hexane est entraîné dans un flux d'azote sous une pression de vapeur saturante de 148 mmHg. Les produits de réaction sont ensuite analysés en ligne par CPG (Shimadzu GC-2010 avec détecteur FID), via trois injections successives, après 3, 17 et 32 min de réaction. Les conditions d'analyse par HPLC sont les suivantes : colonne Chrompack (Al_2O_3/KCl sur silice), température de colonne 403 K, température détecteur 523 K, température injecteur 543 K, pression colonne 95,8 kPa, flux de dihydrogène sur la colonne 2 mL/min, split 1/100. Chaque produit obtenu a été identifié et possède un temps de rétention caractéristique. La vitesse de cette réaction a été déterminée comme le nombre de mmol de n-hexane converties par gramme de catalyseur en une minute.

³⁰¹ G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, A. Molnár, J. Sommer, « Superacid Chemistry », John Wiley and Sons Inc., Hoboken (2009)501

³⁰² G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, « Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy », Wiley-VCH, Weinheim (2006)

³⁰³ J. Sommer, J. Bukala, M. Hachoumy, *Reviews of Chemical Intermediates* 22 (1996) 753-766

³⁰⁴ S. Jolly, J. Saussey, M. M. Bettahar, J. C. Lavalley, E. Benazzi, *Applied Catalysis A Gen.* 156 (1997) 71-96

³⁰⁵ A. F. H. Wielers, M. Vaarkamp, M. F. M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51-66

³⁰⁶ N. Rahimi, R. Karimzadeh *Applied Catalysis A Gen.* 398 (2011) 1-17

Tableau 25 : résultats catalytiques de ZSM-5 dans le craquage du n-hexane

Catalyseur	Vitesse (mmol n-hexane / g cata . min)	Conversion (%)	Ratio molaire alcènes/alcanes	Sélectivité en propylène (%)	SAR (acidité mmol H ⁺ /g)
H-ZSM-5 référence*	120	3,4	1,29	23	19-20
H-ZSM-5_SHB24_144	465	20,8	2,48	28	8 (1,18)
H-ZSM-5_SHB24_65	347	16,0	2,06	35	23 (1,12)
H-ZSM-5_SHB72_24	255	11,8	1,44	35	34 (0,79)
H-ZSM-5_GLUP300_48	174	8,3	1,05	36	29 (1,12)
H-ZSM-5_XYL300_48	171	7,8	0,94	35	43 (1,39)
H-ZSM-5_XYL100_48	125	5,8	0,70	36	34 (0,79)
H-ZSM-5_SHB72_144	76	3,4	0,38	33	64 (0,42)
H-ZSM-5_XYL500_48	14	0,65	0,02	4	78 (0,63)

* données publiées²²¹

Les performances de nos catalyseurs H-ZSM-5 synthétisés en présence de composants de la biomasse dans le craquage du n-hexane sont récapitulées dans le Tableau 25. La tendance générale montre que lorsque le SAR augmente, la vitesse de craquage diminue. On peut citer par exemple une vitesse de craquage chutant de 347 à 14 mmol n-hexane/g catalyseur.minute lors d'une augmentation du SAR de 23 à 78. Par ailleurs, la sélectivité en propylène (produit primaire du craquage) progresse avec une augmentation du SAR, du moins jusqu'à une valeur de SAR = 43. De manière surprenante, le rapport alcènes / alcanes diminue lors que le SAR augmente, ce qui semble indiquer qu'une forte densité de protons (et/ou d'EFAl) favoriserait la production des alcènes. Il semblerait donc qu'un compromis doit être obtenu entre trop / trop peu de sites et leur force acide pour améliorer les performances en catalyse acide.

Il est intéressant de noter que certaines zéolithes ont pu être synthétisées avec des SAR différents mais surtout des performances catalytiques supérieures à celles de catalyseurs de référence et ceci via l'utilisation de « briques de construction » de la biomasse : xylose, hydrolysat basique de la bagasse, mimes de lignines ou de la cellulose.

4- 7- Le SAR et la relation structure/composition

Le SAR demeure le facteur clé pour caractériser l'acidité de nos zéolithes, et surtout des interactions pouvant intervenir au cours de leur cristallisation. Dans le chapitre précédent, nous avons pu entrevoir l'effet de la présence de bagasse de canne à sucre sur le SAR. En effet, quel que soit le temps de synthèse considéré pour la ZSM-5, l'ajout de bagasse entraîne systématiquement l'augmentation du SAR.

Tableau 26 : caractérisation du SAR des zéolithes ZSM-5 préparées

Catalyseur H-ZSM-5_x (x=)	SAR (XRF)
24	26
B300_24	35
48	37
B300_48	50
144	37
B300_144	55
XYL100_48	34
XYL300_48	43
XYL500_48	78
CEL100_48	36
CEL300_48	38
CEL500_48	46

Le Tableau 26 récapitule les différents résultats de SAR obtenus par XRF pour les ZSM-5 préparées en présence de bagasse de canne à sucre pour des temps de synthèse variables, pour certaines, et en présence d'un pentose, le D-xylose, et d'un hexose, le D-cellobiose, pour d'autres. La même observation peut se faire pour les deux catalyseurs : l'ajout d'un carbohydrate engendre une augmentation du SAR, et plus la quantité de sucre est grande et plus cet effet est marqué. Nous pensons que ces monohydrates, présents dans la bagasse de canne à

sucres, sont capables d'interférer, à un moment ou à un autre de la synthèse, stabilisant les espèces aluminates, et ainsi compliquant leur insertion dans le réseau cristallin final.

Les analyses texturales par MEB (Figure 72) montrent bien, pour les catalyseurs préparés en présence de xylose et de cellobiose, que la morphologie est conservée, et cela indépendamment de la quantité de sucre introduite. Un triple mode de cristallisation semble être détecté pour ZSM-5_CEL, comprenant des boules rugueuses, des « nano-frites » en fagots et des cristaux de morphologie classique. Pour ZSM-5_XYL, le double mode de cristallisation, mis en évidence précédemment, est conservé. Les analyses par DRX (non présentées) confirment que la structure MFI est préservée. Cela implique que les sucres n'affectent ni l'organisation de la charpente cristalline, ni la morphologie des cristaux, mais bel et bien, la distribution de l'aluminium et du silicium, et cela au détriment de l'incorporation de l'aluminium.

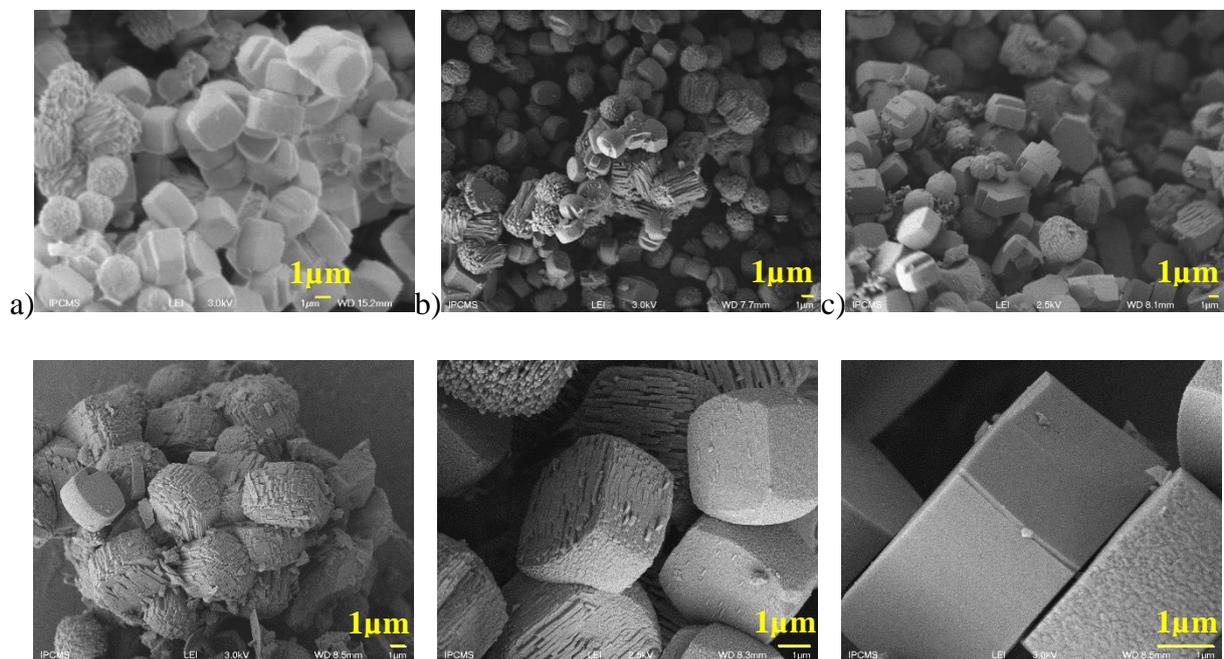


Figure 72 : images MEB de ZSM-5_CEL_48, en haut, et ZSM-5_XYL_48, en bas a) 100 mg b) 300 mg et c) 500 mg

A ce stade du travail, nous avons émis l'hypothèse que les hydroxyles, portés par les sucres et naturellement présents dans la bagasse, entrent en compétition avec ceux de l'agent structurant (TPAOH) et interagissent avec les espèces aluminates en solution, de façon qu'un lessivage sous forme « micellaire » intervienne. Ainsi, cela expliquerait l'incorporation de plus

en plus faible de l'aluminium dans le réseau cristallin. En parallèle, le TEOS, source de silicium, qui subit une hydrolyse en début de réaction, peut également s'arranger avec les sucres en solution, suivant le même modèle proposé par Georgelin *et al.* entre le ribose et la silice.³⁰⁷ D'ailleurs, ce groupe a mis en évidence que la présence de cette silice inerte entraîne favorablement la formation des furanoses au détriment des pyranoses, ce qui pourrait expliquer pourquoi l'effet que nous observons sur le SAR est plus marqué dans le cas du xylose que dans celui du cellobiose. En parallèle, il faut rappeler que l'hydrolyse alcaline de la bagasse, et plus spécifiquement de l'hémicellulose, conduit à la formation de pentoses, ce qui va aussi dans le sens de nos observations.²²¹ En plus, un autre groupe a fait croître de la Boehmite, une des formes cristalline de l'alumine, en présence de xylitol, et a mis en évidence, par une étude RMN que le mode d'adsorption moléculaire le plus utilisé dans cette croissance cristalline est celui qui implique des échanges de surfaces avec les hydroxyles.³⁰⁸ Le groupe de Zhang, quant à lui, a réussi à faire croître une alumine mésoporeuse en utilisant une cellulose méthylée en guise d'agent structurant.³⁰⁹

D'après tous ces résultats, et en rationalisant nos observations, nous pouvons penser que les hydroxyles de furanoses interagissent favorablement avec notre source de silicium, au détriment de l'aluminium, qui, de son côté, peut également être rendu moins accessible par l'occupation de sa lacune par ces mêmes sucres. D'ailleurs, nous avons clairement démontré que la présence de sucres / bagasse engendrait une modification du SAR. Cette étude poursuivie par nos partenaires brésiliens a permis de confirmer ces effets sur le SAR.³¹⁰

4- 8- Autres techniques d'analyse de l'acidité

Il existe bien sûr des techniques plus conventionnelles de détermination de l'acidité comme la détermination du nombre de sites acides de Brønsted par échange isotopique $^1\text{H}/^2\text{D}$, développée dans notre laboratoire.⁹⁶ Il est aussi possible de réaliser la chimisorption puis

³⁰⁷ T. Georgelin, M. Jaber, F. Fournier, G. Laurent, F. Costa-Torro, M.-C. Maurel, J. F. Lambert, *Carbohydr. Res.* 402 (2015) 241-244

³⁰⁸ D. Chiche, C. Chizallet, O. Durupthy, C. Chanéac, R. Revel, P. Raybaud, J.-P. Jolivet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11310-11323

³⁰⁹ L. Zhong, Y. Zhang, F. Chen, Y. Zhang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 142 (2011) 740-744

³¹⁰ A. V. Silva, L. S. M. Miranda, M. Nele, B. Louis, M. M. Pereira, *Catalysts* 6 (2016) 30

désorption de molécules basiques, comme par exemple la TPD de l'ammoniaque (Chapitre 6). Les résultats d'adsorption de pyridine (Chapitre 3) permettent de discriminer les sites acides de Lewis et de Brønsted, forts ou faibles. Toutes ces méthodes de caractérisation offrent une large palette de possibilités, cependant, il est nécessaire de coupler diverses méthodes pour pouvoir recouper les données obtenues et ainsi dégager une vue d'ensemble de l'acidité de la zéolithe.

Cependant, nous avons envisagé l'étude d'une méthode impactant indirectement l'acidité de nos catalyseurs, nous donnant ainsi une information supplémentaire sur celle-ci. Pour ce faire, suite à un traitement à la soude de zéolithes, nos collaborateurs de l'équipe du Prof. J.P. Tessonier (Iowa State University) ont réussi à préparer des catalyseurs de type ZSM-5 présentant de la mésoporosité intracristalline.³¹¹ Et comme cette méthode affecte la structure poreuse de la zéolithe, elle peut également modifier son acidité. Les catalyseurs obtenus ont été engagés dans notre réaction test d'acylation de Friedel-Crafts entre l'anisole et un acide carboxylique (Figure 29) et les résultats sont détaillés dans la Figure 73. Une caractérisation plus détaillée de ces catalyseurs est décrite au Chapitre 6, apportant notamment l'information que la structure cristalline des zéolithes obtenues n'est pas modifiée jusqu'au traitement à 46% en poids de Si avec du NaOH. Au-delà, la structure se dégrade, car le SAR diminue fortement, ce qui implique que le silicium de la charpente cristalline est retiré par le traitement devenu trop drastique pour qu'elle soit conservée.

³¹¹ J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13062-13065

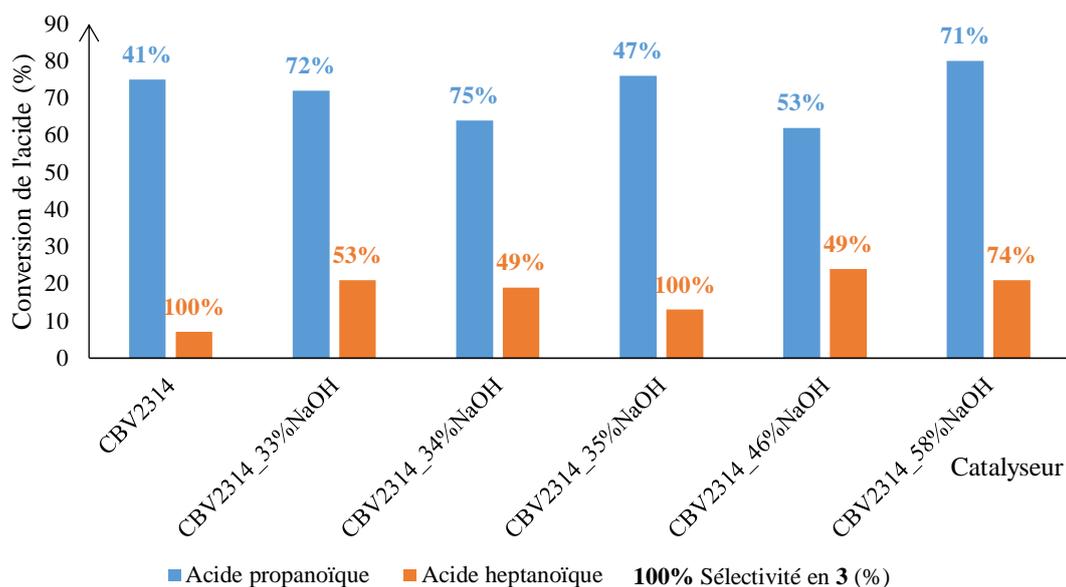


Figure 73 : résultats catalytiques de zéolithes désilicées dans l'acylation de l'anisole par un acide carboxylique

Les résultats obtenus avec ces catalyseurs, pouvant perdre des sites acides de Brønsted via le traitement de désilication de la structure, ne nous montrent pas une tendance généralisable, que ce soit pour l'acylation de l'anisole par l'acide propanoïque ou même par un acide gras saturé plus long, l'acide heptanoïque. En effet, même si la sélectivité en produits d'acylation **3** est meilleure avec l'acide propanoïque lorsque la zéolithe ZSM-5 présente des mésopores, signe que la formation de ces produits est favorisée dans un environnement plus volumineux, la conversion en acide oscille, elle, entre 62% et 80%, sans montrer une réelle tendance de l'effet de ce traitement à la soude. La sélectivité est presque doublée avec les catalyseurs traités, passant de 41% pour la zéolithe parente CBV2314 à 71% pour la zéolithe ayant subi le traitement le plus drastique, CBV2314_58%NaOH. Les résultats de la réaction avec l'acide heptanoïque, dont on sait qu'elle se déroule en-dehors des pores de ZSM-5 d'après nos résultats précédents, confirment ce résultat. En effet, la conversion est doublée, voire même triplée (de 7% à 24%), en présence de mésopores. A conversion comparable, autour de 20%, nous remarquons que la sélectivité en produits d'acylation **3** est améliorée avec la zéolithe traitée la plus drastiquement, passant d'environ 50% à 71%.

Le fait de modifier la zéolithe en lui retirant des atomes de silicium ne semble pas trop affecter la réaction d'acylation par un acide carboxylique. Le seul effet bénéfique de ce traitement semble provenir de l'introduction de pores plus volumineux, qui favorisent la formation des produits désirés.

4- 9- Conclusion

Tous ces résultats nous mènent à plusieurs conclusions. En effet, il existe de nombreuses méthodes permettant de déterminer l'acidité des solides poreux, chacune trouvant son utilité dans l'information qu'elle apporte, souvent complémentaire à une autre pour expliquer un effet. Nous avons ainsi pu voir que l'utilisation d'une technique rendant la surface externe des zéolithes inerte, et cela sans la dégrader, pouvait mettre en évidence que l'acidité interne des zéolithes joue un rôle essentiel en catalyse, car la réactivité dans notre réaction test d'acylation n'est pas, ou que peu, modifiée après ce traitement. D'autre part, il est possible de créer de l'EFAl en traitant les zéolithes à la vapeur d'eau, et de le retirer par une technique complexante (EDTA). Nous avons pu prouver que l'EFAl avait un effet positif dans la réaction d'acylation, ce que nous avons ensuite corrélé avec nos résultats de discrimination de l'acidité dans le réarrangement d'un acétal, qui démontrent que les acides de Lewis mous, comme les espèces EFAl, ont un léger impact positif sur l'acylation. Par ailleurs, l'introduction de métaux, acides de Lewis, et leurs caractérisations respectives ont démontré que les acides de Lewis durs, comme l'argent et le nickel, ont un effet néfaste sur la réaction d'acylation, au contraire du fer, acide de Lewis mou, qui n'a que peu d'impact sur la réactivité. En parallèle, la force acide de nos zéolithes H-ZSM-5 préparées a également pu être étudiée dans la réaction de craquage du n-hexane dont les résultats sont dépendants de la force des sites de Brønsted. Pour finir, l'acidité liée au SAR de ces mêmes catalyseurs est une source non négligeable d'informations quant à la cristallisation en présence de résidus de biomasse. Les interactions au cours de la synthèse évoluent de manière à modifier l'arrangement des molécules de la charpente (SAR), et aussi l'organisation des cristaux pour créer de la mésoporosité entre eux. Bien sûr, des techniques plus conventionnelles peuvent également être utilisées afin de déterminer le type d'acidité opérant au sein de nos différentes zéolithes, et peuvent servir à corréler des résultats mis en avant par les techniques dont nous nous sommes servis.

Chapitre V

Acylation de Friedel-Crafts

Résumé : Ce chapitre s'inspire très largement de notre publication sur l'étude de zéolithes dopées avec des métaux et de leur activité dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque.²⁸⁹ Les zéolithes H-ZSM-5 sont celles qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats catalytiques, avec des valeurs de TOF allant jusqu'à $26 \cdot 10^2/h$. La charpente microporeuse des zéolithes est idéale pour cette réaction et le catalyseur optimal possède différentes caractéristiques, en plus de posséder une structure cristalline organisée, la présence de mésoporosité dans les cristaux, et une faible dispersion des sites forts sites acides de Brønsted sont des conditions *sine qua non* de la bonne activité de nos catalyseurs.

5- 1- Introduction : design sur mesure d'un catalyseur pour l'acylation de Friedel-Crafts

L'acylation de Friedel-Crafts est une méthode de choix pour former des cétones aromatiques, composés très utilisés dans différentes industries.^{126,127} Elles servent en effet d'intermédiaires à de nombreux produits pharmaceutiques, aux parfums, dans l'agroalimentaire, aux colorants, et dans l'agrochimie.^{119,120,121,122,123,124} Afin de répondre au mieux aux principes de chimie verte, nous avons fait le choix d'utiliser des acides carboxyliques plutôt que des halogénures d'acyle, ainsi que la catalyse hétérogène.¹² Cette réaction conduit à la formation d'éthers aromatiques qui sont d'intéressants intermédiaires pour des synthèses de produits naturels. Par exemple, la 1-(4-méthoxyphényl)propan-1-one, pouvant être obtenu par acylation de l'anisole, est un intermédiaire réactionnel dans la synthèse de l'*Eupomatenoid-6* (Figure 74) qui cible et inhibe la Hsp90 (Heat shock protein), protéine chaperonne, qui est un site anti-apoptotique dans le traitement du cancer.³¹²

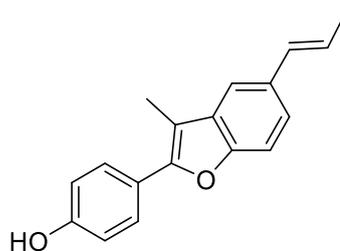


Figure 74 : *Eupomatenoid-6*

5- 2- Optimisation de la réaction d'acylation par des acides carboxyliques

La réaction d'acylation que nous avons développée et utilisée au cours de ce travail met en jeu anisole et acide carboxylique à une température donnée pour un temps fixé (Figure 75). Ces conditions ont été, dans un premier temps, « optimisées » de façon à ce que les expériences puissent être comparées et analysées. Les produits d'acylation **3** et d'autres sous-produits (**4**, **5**)

³¹² L. Morelli, A. Bernardi, S. Sattin, *Carbohydr. Res.* 390 (2014) 33-41

se forment dans ces conditions (voir Chapitre 2). Dans un second temps, nous avons pris le temps de comprendre par quelles voies réactionnelles ils sont obtenus dans ces conditions.

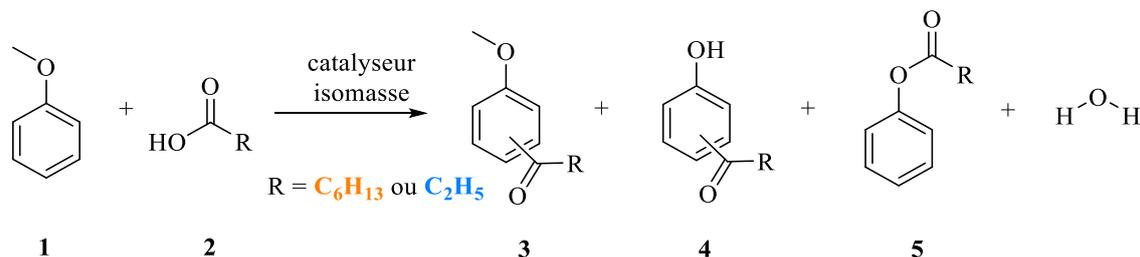


Figure 75 : réaction d'acylation de l'anisole par un acide carboxylique

Pour commencer, nous avons cherché à évaluer et à comparer l'activité de différents acides solides dans cette réaction d'acylation de l'anisole par l'acide propanoïque (AP) et l'acide heptanoïque (AH). Ces deux acides ont d'ailleurs été choisis car ils permettent, via leur longueur de chaîne aliphatique, des comparaisons intéressantes liées à leur taille. Le Tableau 27 résume les résultats obtenus dans cette réaction pour des acides solides (polyoxométallates, oxydes sulfatés, zéolithes...) en comparaison à un acide de Brønsted homogène et en l'absence de catalyseur. Les caractéristiques de surface et de porosité sont données pour chacun des acides solides et la réaction a été conduite dans les mêmes conditions.

Tableau 27 : acylation de l'anisole (10mmol) par un acide carboxylique (2,5mmol, en bleu AP et en orange AH) en présence d'un acide solide (250mg) à 423K pendant 24h

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	Porosité (Å)	Conversion		Sélectivité		Sélectivité		Sélectivité	
			acide (%)	3 (%)	3 (%)	4 (%)	4 (%)	5 (%)	5 (%)	
Cs ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀	83	> 5,9	7	41	100	100	0	0	0	0
Nafion	200-250	30	47	65	66	74	6	8	28	18
SnO ₂	-	macropores	2	14	100	60	0	0	0	40
ZrO ₂	-	mésopores	22	14	100	60	0	0	0	40
H-EMT	860	7,3	2	24	100	100	0	0	0	0
H-MOR	558	7	42	17	74	93	0	0	26	7
H-USY	621	7,4	10	28	100	82	0	7	0	11
H-BEA	620	5,6 - 7,7	43	42	79	84	8	8	13	8
CBV5524	425	5,5	62	28	83	81	7	7	10	12
H ₂ SO ₄ *	-	-	79**	55	75	47	25	10	0	43
-	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0

* conditions stœchiométriques (0,1mL)

** autres sous-produits formés (distribution relative)

Les tests ont été réalisés à quantité égale de catalyseur (isomasse). Les résultats obtenus nous démontrent que la présence d'un catalyseur acide est nécessaire à l'activation de cette réaction, en effet, en absence de catalyseur, aucune activité n'est détectable. Différentes observations sont possibles entre les catalyseurs mais également entre les acides carboxyliques employés. Déjà, pour l'AP, dès que la conversion dépasse 40%, les produits d'acylation **3** ne sont plus exclusivement obtenus, c'est le cas pour le Nafion, les zéolithes H-MOR, H-BEA et H-ZSM-5 (CBV5524), ainsi que l'acide sulfurique concentré, qui lui, permet en plus la formation d'autres sous-produits. Parmi les différents acides solides étudiés, c'est la zéolithe ZSM-5 qui permet d'obtenir la meilleure sélectivité en **3**, de 83%, pour la meilleure conversion en AP de 62%. Cet effet sur la distribution des produits formés est également observé pour l'AH au-delà d'une conversion en acide de 42%, mais cette fois-ci, seuls trois acides sont concernés, H-BEA, le nafion et l'acide sulfurique.

Les résultats prometteurs de ZSM-5 en présence de l'AP nous ont poussé à poursuivre l'étude avec l'AH. Cette fois-ci, parmi les zéolithes, celle qui présente les résultats les plus

probants est la BEA. En revanche, la structure zéolithique de type FAU semble peu efficace pour cette réaction en termes de conversion en AP. Pour ce qui est des résultats avec l'AH, la zéolithe BEA est en compétition directe avec les polyoxométallates (POM) qui sont des catalyseurs intéressants pour cette réaction d'acylation mais dont nous n'avons pas exploré la réactivité. Les résultats démontrent que ZSM-5 et BEA sont les deux matériaux qui permettent la plus haute conversion en AP, certainement grâce à une topologie des pores particulière, en accord avec des résultats antérieurs.^{313,314,315,316} Bien que la zéolithe BEA soit celle qui possède la plus haute densité en sites acides de Brønsted, ce n'est pourtant pas elle qui conduit à la plus haute conversion en AP, ce qui signifie que d'autres facteurs interviennent au cours de la réaction. Nous supposons dès lors que le type et la distribution de l'acidité sont des facteurs déterminants pour cette réaction.^{317,137,318}

Globalement, si les pores sont grands, ils favorisent la réaction d'acylation avec l'AH, sauf dans le cas particulier de ZrO₂ dont les résultats sont discutables, car la conversion chute et la sélectivité en produits **3** n'est plus de 100% lorsque l'on passe de l'AP à l'AH. C'est le cas de H-USY et H-EMT pour les zéolithes, du POM et du nafion. Autant la surface spécifique ne semble pas jouer un rôle prépondérant pour la réaction, mais la taille des pores est, elle, déterminante pour chacun des acides considérés, signe de l'influence positive d'un système microporeux. Par ailleurs, nous avons réalisé cette expérience en présence d'un acide de Lewis pur, AlCl₃, et quelles que soient les conditions réactionnelles employées, le catalyseur n'est que faiblement actif ; c'est également le cas des sulfates d'oxydes sulfatés. Ces résultats complémentaires nous démontrent l'importance du type d'acidité employée, ce que les résultats en présence de zéolithes dopées avec des métaux de transition nous ont précédemment indiqués. Cela implique également que la présence d'une structure poreuse organisée, en plus d'une forte acidité de Brønsted, sont deux éléments nécessaires à la bonne réactivité des acides solides dans cette réaction d'acylation.

³¹³ R. A. García, D. P. Serrano, G. Vicente, D. Otero, M. Linares, *Stud. Surf.Sci. Catal.* 174 (2008) 1091-1094

³¹⁴ Z. Ramli, D. Prasetyoko, S. Endud, *Jurnal Teknologi* 36 (2002) 41-54

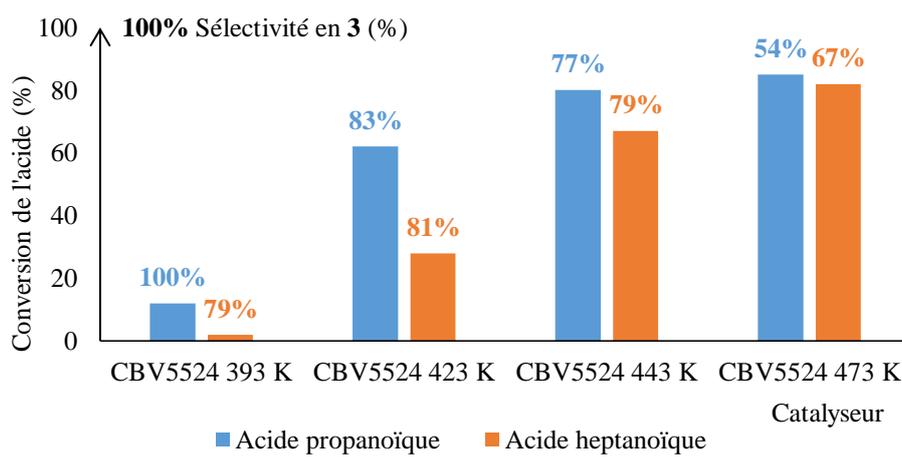
³¹⁵ U. Freese, F. Heinrich, F. Roessner, *Catal. Today* 49 (1999) 237-244

³¹⁶ A. Corma, M. J. Climent, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.* 49 (1989) 109-123

³¹⁷ P. B. Venuto, *Micropor. Mater.* 2 (1994) 297-411

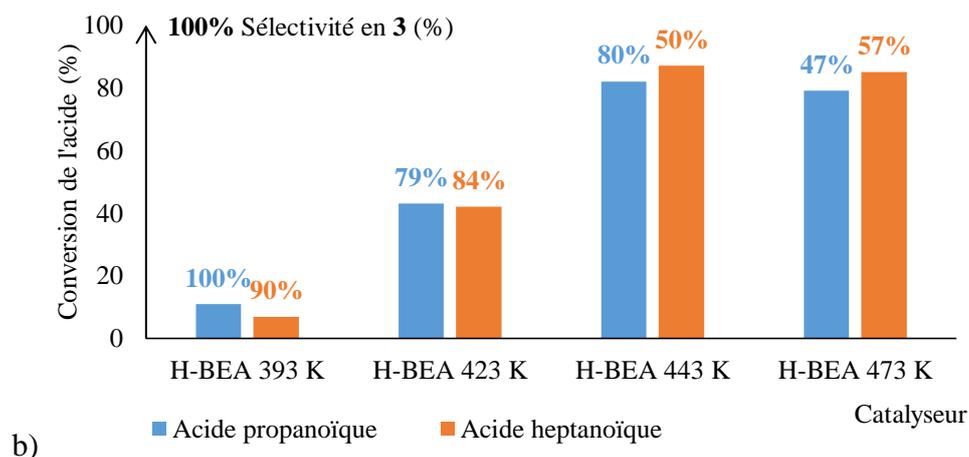
³¹⁸ G. Sartori, R. Maggi, « Advances in Friedel-Crafts Acylation Reactions: Catalytic and Green Processes », CRC Press, Boca Raton (USA) (2009)

Pour poursuivre dans le but de concilier résultats catalytiques exploitables et considérations « vertes », nous avons fait le choix d'employer nos deux meilleures zéolithes commerciales : ZSM-5 et BEA. Pour cela, nous avons voulu comparer leurs activités respectives à des températures différentes (Figure 76). Pour l'ensemble de ce travail, et dans le but d'avoir des résultats probants, nous avons fait le choix arbitraire d'un temps réactionnel de 24h.



a)

Distribution	Catalyseur		CBV5524		CBV5524		CBV5524		CBV5524	
			393 K		423 K		443 K		473 K	
3 ortho (%)	100	26	75	31	64	38	9	20		
3 para (%)	0	52	8	50	13	42	45	47		
4 ortho (%)	0	0	4	5	9	6	13	10		
4 para (%)	0	0	3	2	5	3	11	6		
5 (%)	0	21	9	12	9	12	22	17		



b)

Distribution	Catalyseur		H-BEA		H-BEA		H-BEA		H-BEA	
	393 K	423 K	393 K	423 K	443 K	473 K	393 K	423 K	443 K	473 K
3 ortho (%)	34	31	37	31	29	47	40	2		
3 para (%)	66	59	42	53	51	34	8	45		
4 ortho (%)	0	0	0	4	0	7	29	20		
4 para (%)	0	0	8	4	9	4	6	8		
5 (%)	0	10	13	8	11	8	17	15		

Figure 76 : conversion en acide et sélectivités en fonction de la température pour les zéolithes a) CBV5524 et b) H-BEA

Les résultats obtenus avec ces deux catalyseurs sensiblement différents nous démontrent une tendance générale. En effet, la conversion en acide augmente de concert avec la température réactionnelle, et ceci, au détriment de la sélectivité en produits d'acylation **3**, avec la formation d'un plateau pour la conversion avec la zéolithe BEA au-delà de 443 K, quel que soit l'acide carboxylique considéré. Le ratio ortho : para classiquement obtenu en conditions acides homogènes, de 2 : 1, varie ici sensiblement en fonction de la température, et spécialement pour l'AP. Pour la ZSM-5 (CBV5524), cette tendance est observée, c'est le composé **3** ortho qui est majoritairement obtenu alors que l'inverse est observé pour la zéolithe BEA, et cela jusqu'à 443 K. Ce qui est remarquable, c'est que la tendance s'inverse à 473 K pour les deux catalyseurs. Nous pouvons alors supposer que la réaction n'est pas contrôlée de la même façon entre ces deux températures, et qu'une barrière d'activation est alors franchie (énergie d'activation atteinte). En effet, la topologie de ZSM-5 est plus sélective en **3** ortho et BEA en **3** para, et cela jusqu'à 443 K. La morphologie des pores a alors un effet différent sur chacun de ces deux produits. Certains chercheurs ont d'ailleurs démontré et calculé que, sous l'effet de la

température, les liaisons Si-O-Al sont capables de s'étendre et de permettre une légère « respiration » de la structure.^{319,320} Lorsque la température atteint 473 K, elle est peut-être suffisante pour permettre à la structure poreuse de ZSM-5 de se dilater, et cela même si la justification liée à l'énergie d'activation favorable à la formation du **3** para semble être une explication plus plausible. En parallèle, quand la sélectivité des zéolithes envers les produits les moins volumineux et la longueur de chaîne de l'acide carboxylique sont en compétition, la température est alors le paramètre clé permettant d'inverser le ratio ortho : para, comme par exemple pour ZSM-5 au-delà de 443 K. En ce qui concerne la zéolithe BEA, elle adopte une réactivité proche de celle observée en conditions acides classiques, signe que sa structure n'est pas « encombrée » de façon à favoriser la formation de **3** para.

Lorsque la réaction est conduite avec l'AH, pour laquelle nous savons qu'elle ne se déroule pas au sein du système poreux de ZSM-5, la sélectivité en produits d'acylation **3** est globalement la même (80%) jusqu'à 443 K, alors que la conversion en acide ne cesse d'augmenter. Pourtant, nous observons aussi une différence à 473 K, ce qui indique que la structure de la zéolithe est bien affectée par cette température ou alors que suffisamment d'énergie est disponible pour former les sous-produits. Pour BEA, dans ces mêmes conditions, l'augmentation de la température de réaction conduit aux mêmes résultats que ceux observés pour l'AP, c'est-à-dire que la distribution en sous-produits est favorisée. L'accessibilité des pores est également un paramètre clé pour atteindre les meilleures performances catalytiques.³²¹ Ces différentes observations permettent de supposer que la sélectivité de forme, propriété intrinsèque des zéolithes, joue un rôle déterminant dans le maintien de cette sélectivité favorable aux produits d'acylation. C'est pour toutes ces raisons que nous avons fait le choix de conduire les réactions à 423 K, afin de maintenir une bonne activité catalytique ainsi qu'une haute sélectivité envers les produits d'acylation.

En parallèle, et également pour des considérations environnementales, nous avons cherché à tester le recyclage de ces deux catalyseurs commerciaux (Figure 77). Entre chaque test, le catalyseur a été calciné pendant 15h à 823 K dans le but de retirer toutes les matières organiques (coke) emprisonnées au sein du système poreux de la zéolithe pendant la réaction.

³¹⁹ W. Cha, N. C. Jeong, S. Song, H.-J. Park, T. C. T. Pham, R. Harder, B. Lim, G. Xiong, D. Ahn, I. McNulty, J. Kim, K. B. Yoon, I. K. Robinson, H. Kim, *Nature Materials* 12 (2013) 729-734

³²⁰ S. Sen, R. R. Wusirika, R. E. Youngman, *Micropor. Mesopor. Mater.* 87 (2006) 217-223

³²¹ J. Klisakova, L. Cervený, J. Cejka, *Applied Catalysis A Gen.* 272 (2004) 79-86

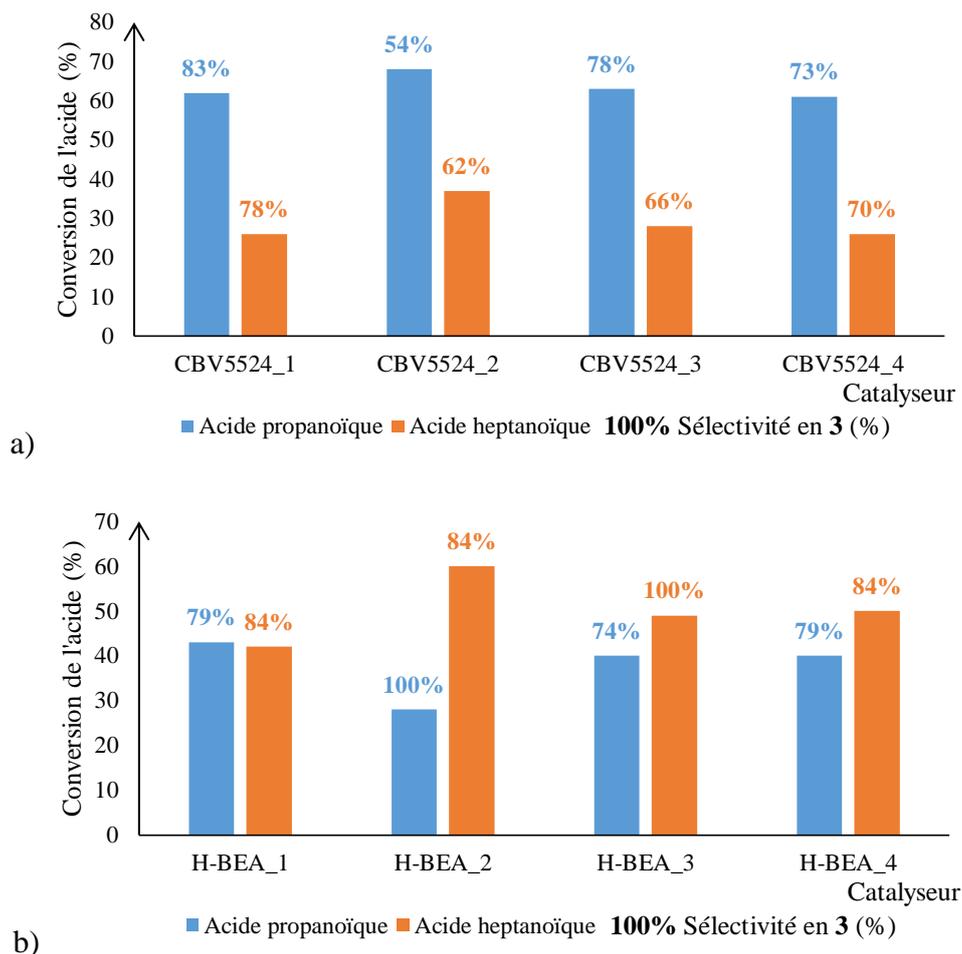


Figure 77 : recyclage des zéolithes a) H-BEA et b) CBV5524 dans la réaction d'acylation de l'anisole par un acide carboxylique

De façon remarquable, pour ces deux catalyseurs dans ces conditions, l'expérience numéro 2 est toujours différente des autres sans qu'une réelle explication ne soit possible, et au-delà, le catalyseur retrouve son activité initiale. Pour les deux séries, les zéolithes se sont révélées être des catalyseurs régénérables sans perte de sélectivité ni de conversion au cours des quatre essais. La conversion en AP avoisine les 40% pour une sélectivité en **3** proche de 90% pour la zéolithe BEA. Pour la ZSM-5, elle avoisine les 62%, pour une sélectivité en **3** proche de 80%. La conversion en AH avoisine les 30% pour ZSM-5 et 50% pour BEA, avec néanmoins plus de variations pour les sélectivités en produits d'acylation **3**. D'ailleurs, si l'on compare les zéolithes à un catalyseur homogène comme l'acide sulfurique, elles peuvent être récupérées et réutilisées sans perte d'activité. En outre, elles possèdent l'avantage d'être non

dangereuses pour le manipulateur et réutilisables pour un minimum de 4 utilisations successives dans cette réaction.

D'autre part, le fait que de l'eau se forme dans les conditions de réaction ne leur est pas forcément défavorable. En effet, la création d'EFAI qui en résulte ne présente pas d'effet indésirable, comme nous avons pu le remarquer dans le Chapitre 4, et bien au contraire. Toutefois, Métivier *et al.* ont prouvé que la déalumination pouvait être à l'origine d'une désactivation du catalyseur après plusieurs utilisations dans des conditions de température et de pression.³²² Nos résultats dans cette réaction ne confirment cependant pas ce postulat, car les conditions ne sont pas suffisamment drastiques.

Pour finir cette étude d'optimisation, nous avons souhaité expliquer pourquoi et comment se formaient les différents produits de cette réaction. L'acylation de Friedel-Crafts permet d'obtenir des cétones aromatiques par un mécanisme réactionnel de substitution électrophile aromatique comprenant une étape de formation d'un cation acylium intermédiaire, influencée par la nature de l'acidité en présence. Des calculs ont d'ailleurs établi que l'acidité de Brønsted joue un rôle majeur dans cette étape de la réaction,³²³ ce que confirment nos précédents résultats. Comme Botella *et al.* l'ont déjà démontré, la réaction entre anisole et acide propanoïque permet la formation de différents produits, les produits d'acylation, des produits issus de l'estérification et des sous-produits issus du réarrangement de Fries.³²⁴ Si la réaction est conduite à 423 K pendant 24h avec un acide carboxylique (propanoïque ou heptanoïque) en présence d'un catalyseur, alors plusieurs réactions consécutives sont favorisées (Figure 78).

³²² P. Métivier, « Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis », Wiley (2001) 161-172

³²³ C. P. Bezouhanova, *Applied Catalysis A Gen.* 229 (2002) 127-133

³²⁴ P. Botella, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, *Stud. Surf.Sci. Catal.* 142 (2002) 651-658

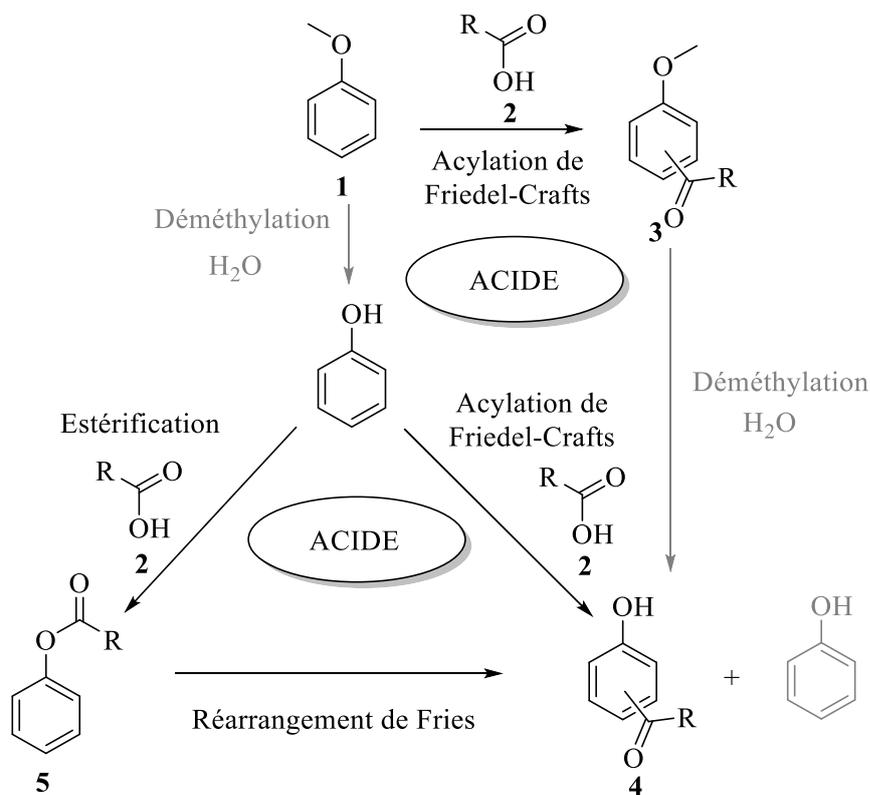


Figure 78 : acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par un acide carboxylique et réactions consécutives

En plus des produits d'acylation classiques **3**, nous remarquons la formation de sous-produits. En effet, l'anisole, dans ces conditions [zéolithe + eau] est capable de conduire au phénol, en petite quantité, mais suffisante pour entraîner une cascade d'autres réactions. Le phénol n'est ici qu'un intermédiaire réactionnel car il n'est pas retrouvé en fin de réaction. Par ailleurs, l'acide carboxylique seul n'est pas suffisamment fort pour retirer le méthyle du méthoxy de l'anisole en l'absence de zéolithe. Le phénol, par contre, dans nos conditions peut réagir et conduire aux produits d'acylation **4** et au produit d'estérification **5**. En plus, l'étude de Bezouhanova montre que la formation du phénol ortho-acylé dépend de l'ordre d'introduction des réactifs, en plus du fait que le phénol s'adsorbe largement sur les sites acides des zéolithes, ce qui diminue largement l'accès aux produits d'acylation.³²³

Les études préliminaires réalisées dans cette réaction d'acylation entre anisole et acide carboxylique ont conduit à l'optimisation des conditions réactionnelles en présence de différents acides solides. Les résultats obtenus ont prouvé que l'acylation est suivie de réactions consécutives conduisant à la formation de produits et sous-produits, et cela qu'importe le catalyseur. Deux zéolithes commerciales, BEA et ZSM-5 ont été sélectionnées pour leur

utilisation dans cette réaction entre anisole et acide carboxylique. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle ces catalyseurs ont subi différents traitements, comme par exemple la création d'EFAl, la passivation des surfaces externes, décrites dans le Chapitre 3.

5- 3- Effet néfaste du dopage des zéolithes par des acides de Lewis dans cette réaction d'acylation de Friedel-Crafts

Les deux topologies spécifiques de MFI et BEA permettent d'obtenir la plus haute conversion en AP et c'est pour cela qu'elles ont toutes deux été choisies afin d'être les catalyseurs « hôtes » de différents métaux. Les résultats obtenus avec ces zéolithes dopées nous ont permis de mettre en évidence l'effet néfaste de l'acidité de Lewis sur cette réaction d'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par un acide carboxylique (Chapitre 3). En effet, en catalyse, les rôles de sites acides de Brønsted et des espèces métalliques font encore débat, même si ces deux types de sites présents dans nos catalyseurs sont connus pour leur capacité à activer les réactifs.¹⁴⁴ Deux voies d'activation sont cependant retenues : la participation directe des espèces métalliques et/ou la participation directe des sites acides de Brønsted.

D'après nos différents résultats, la conversion en AP n'est pas proportionnellement liée à la densité en sites acides de Brønsted, ce qui nous permet de penser que ces espèces ne sont pas les seules à jouer un rôle dans notre réaction. En effet, l'accessibilité aux sites acides et leur quantité dépend de plusieurs facteurs, comme la topologie de la zéolithe, leur SAR et la formation d'eau pendant la réaction se déroulant à 423K et qui peut modifier les sites acides de Lewis et de Brønsted.¹⁴⁴ De plus, les performances catalytiques sont aussi influencées par la nature de l'espèce métallique active qui est modifiée par calcination, donnant naissance à des oxydes métalliques qui se dispersent dans la zéolithe. D'après nos précédents résultats, nous avons pu voir que les zéolithes dopées par des métaux sont moins efficaces dans cette réaction de Friedel-Crafts, d'ailleurs, la conversion en AP diminue en suivant cet ordre : H-zéolithe > Fe > Ni > Ag (Figure 79). Ainsi, plus l'acidité de Lewis est importante ($Ag^+ > Ni^{2+} > Fe^{3+}$), plus son effet est négatif pour la réaction. M^{n+} stabilise peut être trop fortement l'intermédiaire réactionnel par rapport au proton, ce qui a un effet limitant immédiat sur la réactivité. De plus, l'adsorption compétitive des réactifs sur les sites acides de Lewis et de Brønsted conduisent probablement à un ralentissement de l'acylation. Par ailleurs, la faible sélectivité en produits d'acylation obtenue avec les zéolithes dopées s'explique par le fait qu'elles sont capables de

catalyser les réactions consécutives, ce qui entraîne la formation de produits secondaires. L'addition de métaux affecte non seulement la force des sites acides mais elle diminue aussi leur concentration.

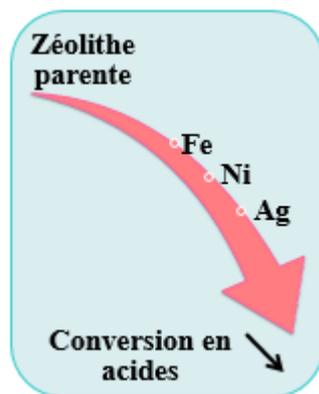


Figure 79 : schéma bilan de la réactivité des zéolithes ZSM-5 et BEA dopées par des métaux

Le processus de lessivage des espèces métalliques a également été étudié afin de déterminer si elles pouvaient ou non être extraites du catalyseur par simple rinçage. En fin de réaction, ce lessivage n'a pas été observé. En effet, tout comme nos H-zéolithes, les zéolithes dopées ont été réengagées dans cette réaction d'acylation après calcination 15h à 823K et leurs résultats catalytiques des deux réactions se sont avérés similaires. Nous en avons donc conclu, comme pour les H-zéolithes, que la reproductibilité des résultats était liée au maintien de la structure, et plus encore dans ce cas précis, une conservation des structures métalliques au sein de la zéolithe, ce qui indique une réelle catalyse hétérogène de la part de ces espèces métalliques. Dans cette étude, nous avons prouvé l'importance des sites acides de Brønsted, aux dépens des sites métalliques argent, nickel ou fer. Nos résultats ont démontré que les acides de Lewis introduits par le biais des métaux ne sont pas de bons candidats pour la catalyse de cette réaction. La réaction de Friedel-Crafts semble préférablement améliorée avec une forte densité de sites acides de Brønsted, ce qui explique pourquoi les zéolithes parentes sont bien plus actives que les zéolithes dopées, pour lesquelles l'acidité de Lewis est exaltée.

5- 4- Optimisation des propriétés du catalyseur ZSM-5 dans cette réaction d'acylation

Lors des étapes d'optimisation de cette réaction d'acylation de Friedel-Crafts, nous avons pu remarquer que la zéolithe ZSM-5 n'induisait une réactivité intéressante que dans le cas de l'AP (Figure 80). C'est pour cette raison que nous nous sommes focalisés sur cette réaction en particulier, car les résultats obtenus avec l'AH sont trop faibles pour être extrapolables.

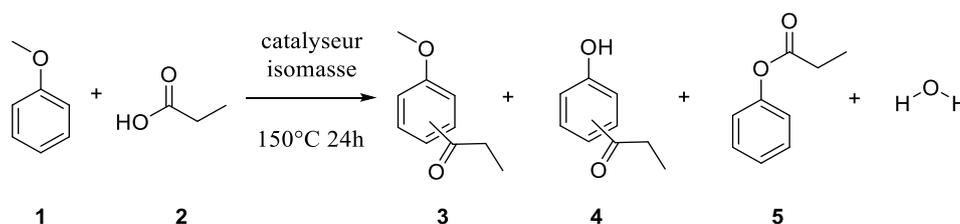
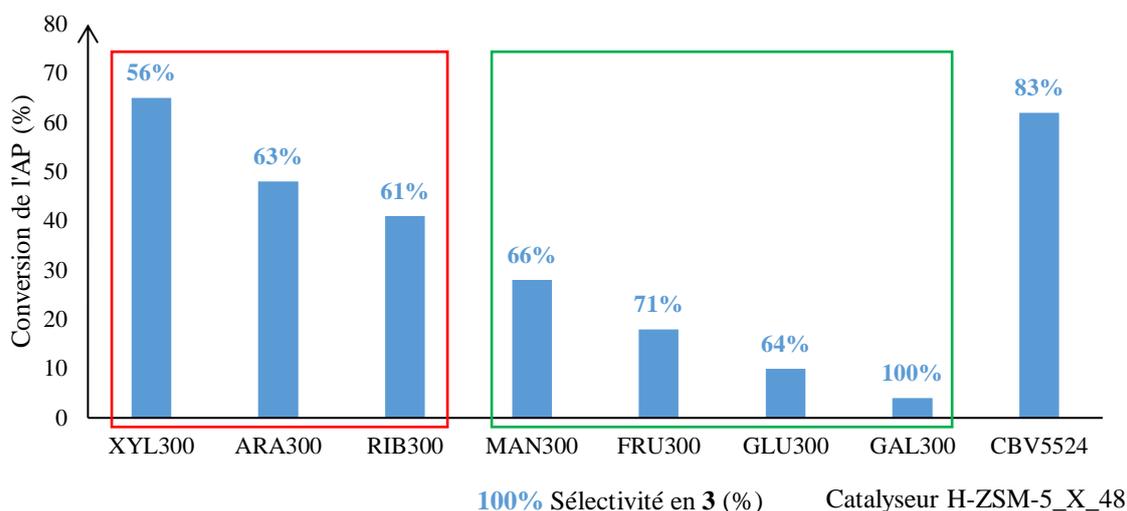


Figure 80 : acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'acide propanoïque

Dans les conditions réactionnelles préalablement optimisées, cette réaction conduit à différents produits (Figure 80). Les produits d'acylation **3** sont les produits majoritaires formés, en plus des phénols acylés **4** et du propanoate de phényle **5**, quelles que soient les zéolithes utilisées. L'activité du site acide de Brønsted dans cette réaction est primordiale, et cela est conforté par le fait que si des zéolithes sous forme Na⁺ sont employées, aucun produit d'acylation n'est obtenu. D'ailleurs, certains chercheurs ont déjà mis en évidence l'importance de la densité des sites acides dans les réactions d'acylation.²⁴⁶ La présence de carbocations acyliums, générés par de hautes densités en H⁺, impacte la substitution électrophile de l'acide carboxylique pour former les produits d'acylation.

Afin de tester leur réactivité dans cette réaction, nous avons engagé nos catalyseurs de type ZSM-5 préparés avec des carbohydrates monomériques (Figure 81). Les différentes caractéristiques structurales ont déjà été détaillées dans le Chapitre 3.



Catalyseur (H-ZSM-5_X_48)	TOF (10^2 h^{-1})	Sélectivité en 4 (%)	Sélectivité en 5 (%)
XYL300	10,9	9	35
ARA300	10,1	7	30
RIB300	9,0	8	31
MAN300	12,6	0	34
FRU300	5,9	7	22
GLU300	10,7	0	36
GAL300	1,6	0	0
CBV5524	24,9	7	10

Figure 81 : réactivité des ZSM-5 préparées à partir de pentoses (rouge) et d'hexoses (vert) dans la réaction d'acylation de l'anisole par l'AP

Les valeurs de « TOF » ici exprimées correspondent au nombre de moles de produits d'acylation **3** formées par nombre de moles de sites acides de Brønsted et par heure. Quel que soit le catalyseur considéré, synthétisé en présence d'un monosaccharide, les sélectivités en produits d'acylation **3** sont globalement les mêmes, variant de 56 à 71 %. Par ailleurs, les distributions entre les différents produits de cette réaction sont sensiblement les mêmes, avec un produit **5** dont la sélectivité dépasse les 30%, sauf dans le cas de H-ZSM-5_GAL300_48 qui est faiblement active dans cette réaction. En comparaison au catalyseur commercial, nos zéolithes ne sont pas compétitives, leurs TOFs atteignant au maximum la moitié du TOF de CBV5524. Cependant, un effet relativement intéressant, que nous avons déjà observé lors de

la cristallisation particulière de ces zéolithes, est aussi identifié dans cette réaction. En effet, les ZSM-5 synthétisées en présence de pentoses permettent de bien meilleures conversions de l'AP que les zéolithes synthétisées en présence d'hexoses. D'ailleurs, nous avons mis en évidence que les matériaux obtenus en présence de pentoses présentaient une double cristallisation avec des amas de « nano-frites », leur conférant de la mésoporosité, alors que les catalyseurs préparés avec des hexoses présentaient une cristallisation classique. Cette caractéristique est certainement à l'origine des hautes conversions, alors que la sélectivité en produits d'acylation **3**, et donc le TOF par extension, paraissent, eux, dépendre de la densité et de la force des sites acides de Brønsted. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons fait le choix de tester d'autres ZSM-5 synthétisées dans les mêmes conditions. Ainsi, des résultats complémentaires à ces derniers, résumés dans le Tableau 28, présentent les mêmes tendances.

Tableau 28 : résultats catalytiques de zéolithes ZSM-5 préparées en présence de composés de saccharides et assimilés dans la réaction d'acylation de l'anisole par l'AP

Catalyseur (H-ZSM-5_X_48)	Conversion en AP (%)	Sélectivité en 3 (%)	Sélectivité en 4 (%)	Sélectivité en 5 (%)	TOF (10 ² h ⁻¹)
CEL100	49	78	6	16	14,2
CEL500	34	79	10	21	9,1
XYL100	66	46	12	42	16,0
XYL500	18	66	0	34	7,9
LIG50	36	76			10,9
CELL300	53	68	6	26	12,3
GLUP300	71	56	10	34	14,8
CHI300	49	57	8	35	9,8

Ces nouveaux résultats nous permettent des observations supplémentaires. Lorsque le saccharide considéré est ajouté en plus grande quantité, exemples ici du cellobiose et du xylose, cela entraîne systématiquement une perte d'activité du catalyseur, le TOF chutant presque de moitié dans les deux cas. Nous avons également eu l'intention d'observer l'impact de l'ajout, dans nos ZSM-5, d'éléments issus de la biomasse (lignine et cellulose), d'un monosaccharide dont la structure est proche de celle du glucose et qui ne polymérise pas dans nos conditions de synthèse, le méthyle- α -D-glucopyranoside, ainsi que d'un composé azoté proche du glucose, la

chitine. Cette dernière, naturellement présente dans la carapace des crabes, est une structure proche du chitosane déjà utilisé pour la synthèse de zéolithes.³²⁵ Nous remarquons que la présence du monosaccharide GLUP et d'un pentose en plus faible quantité permet d'améliorer l'activité du catalyseur, les TOF étant respectivement de 14,8 et $16 \cdot 10^2 \text{ h}^{-1}$, sans pour autant égaler celle du catalyseur commercial. Globalement, ces différents catalyseurs synthétisés en présence d'éléments additionnels présentent les mêmes performances catalytiques, les TOF étant en moyenne de $10 \cdot 10^2 \text{ h}^{-1}$. En parallèle, l'activité des ZSM-5 à cristaux géants a été également évaluée dans cette réaction et s'est avérée quasiment nulle. Cela certainement car leurs sites acides de Brønsted sont bien trop dispersés et en quantité non suffisante pour être efficaces. Par ailleurs, les phénomènes de diffusion, marqués dans ces cristaux géants, ne sont pas du tout bénéfiques pour cette réaction d'acylation.

Nos résultats montrent que la mésoporosité joue un rôle positif non négligeable dans cette réaction d'acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par l'AP. Cependant, le facteur qui semble primordial, en plus d'un environnement poreux adapté, est l'acidité de Brønsted et surtout la répartition, non dense, et la force des sites disponibles. Pour toutes ces raisons, nous avons voulu voir si nos catalyseurs préparés en présence de bagasse de canne à sucre et dérivés (solution d'hydrolyse basique et bagasse traitée à l'acide), dont certains présentent une morphologie cristalline unique en amas de « nano-frites », donc fortement mésoporeux inter-cristallin, avec une acidité plus ou moins marquée, pouvaient être plus actifs que les précédents catalyseurs (Tableau 29).

³²⁵ L. Yu, J. Gong, C. Zeng, L. Zhang, *Mater. Sci. Engineering C* 33 (2013) 3652-3660

Tableau 29 : résultats catalytiques de zéolithes ZSM-5 préparées en présence de bagasse de canne à sucre dans la réaction d'acylation de l'anisole par l'AP

Catalyseur (H-ZSM-5_X)	Conversion en AP (%)	Sélectivité en 3 (%)	Sélectivité en 4 (%)	Sélectivité en 5 (%)	TOF (10^2 h^{-1})
SHB24_24	58	59	0	41	10,1
SHB72_24	76	65	8	27	25,7
48	12	75	0	25	4,0
B300_48	54	50	9	42	-
BAT300_48	45	70	6	24	21,5
SHB24_48	57	64	0	36	19,0
SHB72_48	41	47	9	44	-
SHB24_65	40	57	0	43	22,8
B300_144	61	49	11	40	18,0
SHB2_144	52	81	0	19	15,7
SHB24_144	71	43	14	43	10,8
SHB72_144	38	51	8	41	14,4
H-ZSM-5 (Zeochem)	53	73	0	27	13,9
CBV5524	62	83	7	10	24,9

Nous remarquons que certains de nos catalyseurs arrivent à être compétitifs avec la zéolithe commerciale de morphologie classique (Zeochem), cependant, CBV5524, nanocristalline, reste de loin la plus efficace, avec un TOF de près de 25.10^2 h^{-1} . Les catalyseurs synthétisés en présence de bagasse sont plus performants que ceux obtenus avec des saccharides seuls, leurs TOF oscillant entre 14 et 23.10^2 h^{-1} . C'est d'ailleurs avec un temps de synthèse de 48h que nos catalyseurs sont les plus actifs dans cette réaction. On note d'ailleurs bien la nette différence d'activité de nos catalyseurs vis-à-vis de la zéolithe synthétisée classiquement (H-ZSM-5_48). Un de nos catalyseurs préparés se démarque des autres, H-ZSM-5_SHB72_24, avec un TOF de près de 26.10^2 h^{-1} , une conversion en AP de 76% et une sélectivité en 3 de 65%. Cette zéolithe est totalement compétitive avec le meilleur catalyseur commercial testé. Ses propriétés sont à l'origine de ses bonnes performances catalytiques, et cela confirme le fait que le catalyseur idéal doit posséder différentes propriétés, telles qu'une forte acidité de Brønsted et une nano-organisation des cristaux induisant de la mésoporosité inter-cristalline.

Pour finir, deux de nos zéolithes ZSM-5 ont été testées afin de déterminer quels pouvaient être les effets de l’empoisonnement par les molécules issues de la réaction sur leurs performances catalytiques (Tableau 30). Pour cela, le même catalyseur a été employé trois fois dans cette réaction d’acylation avec l’AP, avec un lavage et un séchage entre chaque expérience.

Tableau 30 : test de recyclage sans calcination de nos catalyseurs ZSM-5 dans la réaction d’acylation de l’anisole par l’AP

Catalyseur	Conversion en AP (%)	Sélectivité en 3 (%)	Sélectivité en 4 (%)	Sélectivité en 5 (%)
H-ZSM-5_SHB72_24_1	76	64	8	27
H-ZSM-5_SHB72_24_2	50	49	10	41
H-ZSM-5_SHB72_24_3	50	40	10	50
H-ZSM-5_XYL100_48_1	66	46	12	42
H-ZSM-5_XYL100_48_2	49	47	11	41
H-ZSM-5_XYL100_48_3	23	45	0	55

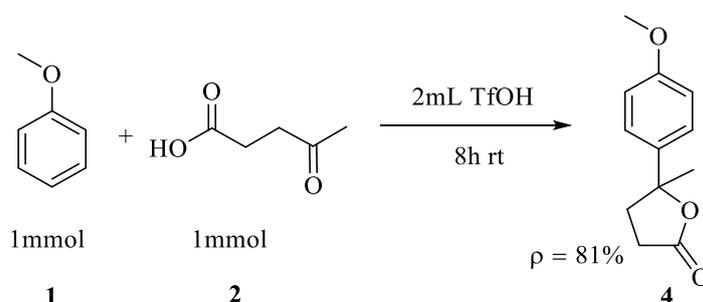
Les résultats démontrent que la zéolithe synthétisée en présence d’un sucre se désactive plus rapidement que celle synthétisée en présence d’hydrolysats de bagasse de canne à sucre, car sa conversion en acide chute de deux tiers de sa valeur alors qu’elle ne chute que d’un tiers pour ZSM-5_SHB72_24. En parallèle, le dépôt de coke à l’embouchure des pores de nos matériaux conduit à une sélectivité plus marquée en sous-produits **4** et **5** car la structure poreuse de la zéolithe ne peut plus jouer son rôle de sélectivité de forme. Pour conclure, nos zéolithes préparées en présence de bagasse de canne à sucre, en plus d’être les plus performantes pour cette réaction d’acylation, présentent également l’avantage d’une désactivation plus lente que les catalyseurs préparés avec des saccharides.

En résumé, nos zéolithes ZSM-5 préparées avec des éléments additionnels issus de la biomasse s’avèrent être compétitives avec des zéolithes commerciales, qui sont les meilleurs acides solides que nous ayons pu obtenir dans nos conditions réactionnelles. Le candidat idéal à la catalyse de cette réaction présente une mésoporosité inter-cristalline uniforme, une haute densité en sites acides de Brønsted et une force acide importante.

5- 5- Vers une valorisation de la biomasse et l'utilisation de l'acide lévulinique dans cette réaction d'acylation

Conduire une réaction similaire entre anisole et d'acide lévulinique pourrait se révéler très intéressant pour plusieurs raisons. Tout d'abord, cela permettrait de valoriser cet acide, issu de la dégradation de la biomasse, comme nous avons pu le voir précédemment pour la cellulose (Chapitre 3). Mais aussi car le furanose arylé pourrait être obtenu en une seule étape à partir de ces réactifs relativement simples, avec une sélectivité qui pourrait être contrôlée en fonction de la zéolithe utilisée.

C'est dans l'optique de vérifier si la réaction pouvait se dérouler dans nos conditions réactionnelles d'acylation, que nous avons engagé trois zéolithes commerciales (H-ZSM-5, H-BEA et H-USY). Les résultats obtenus par RMN ^1H du brut réactionnel en fin de réaction nous laissent penser qu'il s'agit du produit **4** qui se forme en présence des zéolithes H-BEA et H-USY, et cela à la suite d'une comparaison avec le spectre RMN ^1H de référence.³²⁶ Il s'agit d'ailleurs de l'unique produit formé dans les conditions développées en présence d'acide triflique (Figure 82). Malheureusement, comme il ne s'agissait que d'un test préliminaire, nous n'avons pas approfondi l'étude analytique comme cela a pu être le cas pour nos acylations en présence d'acides carboxyliques.



³²⁶ J. Tanaka, T. Miyake, N. Iwasaki, K. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 2851

Figure 82 : réaction entre anisole et acide lévulinique en présence de d'acide triflique³²⁷

En plus, un brevet datant de 2011 relatant cette réaction en présence de zéolithe BEA, et utilisant les micro-ondes pour l'activation, démontre que trois produits sont obtenus et cela, en présence de solvant (Figure 83). De manière prometteuse, avec nos résultats, nous avons pu mettre en évidence qu'il était possible d'engager les mêmes réactifs, sans solvant, dans des conditions plus douces de température, afin d'obtenir sélectivement un seul produit.

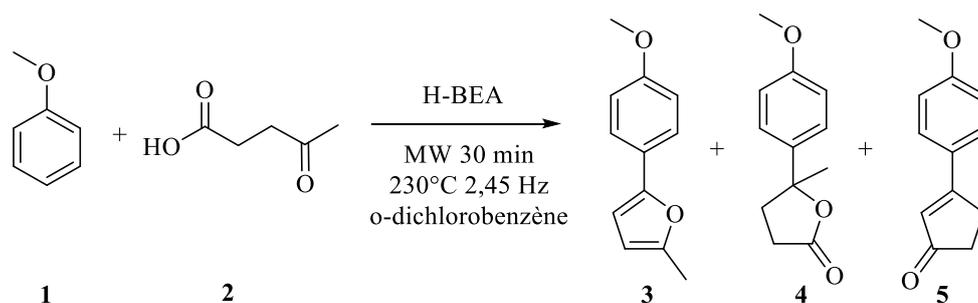


Figure 83 : réaction d'acylation entre anisole et acide lévulinique en présence de H-BEA³²⁸

Les résultats que nous avons obtenu pour cet essai sont relativement encourageants et gagneraient à être approfondis. Cela permettrait d'identifier et de quantifier correctement tous les produits susceptibles de se former en présence de zéolithes acides, et ainsi d'optimiser les propriétés du catalyseur, comme cela a pu être le cas pour l'acylation de l'anisole par l'AP.

5- 6- Conclusion / Ouverture

En définitive, le catalyseur de type ZSM-5 optimal pour cette réaction possède un système poreux favorable à la formation des produits d'acylation, une forte acidité de Brønsted, des sites acides assez nombreux, et une mésoporosité inter-cristalline bien répartie entre les

³²⁷ N. Yonezawa, M. Koike, A. Kameda, S. Naito, T. Hino, K. Maeyama, T. Ikeda, *Syn. Comm.* 32 (2002) 3169-3180

³²⁸ H. Yamashita, M. Hatori, Y. Mitsukura, Patent JP 2011-201847 (2011) « Preparation of oxygen-containing cyclic compounds »

cristaux. D'après nos différents résultats, l'acidité de Brønsted est la caractéristique déterminante ; il serait d'ailleurs intéressant par des techniques analytiques complémentaires de mieux caractériser ces sites, car nos différents résultats montrent des variations entre des catalyseurs sensiblement identiques. Pour cela, nous pouvons facilement envisager l'étude de l'adsorption de petites molécules sondes et la mesure par IR de la vibration ainsi créée entre la liaison du site –OH et la molécule absorbée ; comme par exemple $\Delta\nu_{\text{O-H}\cdots\text{CO}}$ qui varie entre 310 et 320 cm^{-1} en fonction de la force acide de Si-O-Al.³²⁹

Par ailleurs, il serait très intéressant de poursuivre cette étude d'acylation de Friedel-Crafts en intramoléculaire, car cela permet d'obtenir une molécule à haute valeur ajoutée en une seule étape.^{330,331} Le petit bémol à apporter à ce type de démarche est qu'il faudrait choisir une zéolithe dont la taille de pores est adaptée à la taille des molécules en question, d'autant plus que les acides de Lewis paraissent être les plus adaptés dans ces cas-là.^{332,333,334}

³²⁹ K. Sadowska, K. Góra-Marek, M. Drozdek, P. Kustrowski, J. Datka, J. Martinez Triguero, F. Rey, *Micropor. Mesopor. Mater.* 168 (2013) 195-205

³³⁰ H. Kurouchi, H. Sugimoto, Y. Otani, T. Ohwada, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 807-815

³³¹ K. Lan, Z.-X. Shan, *Syn. Commun.* 37 (2007) 2171-2177

³³² R. Badri, L. Tavakoli, *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 45 (2003) 41-43

³³³ D.-M. Cui, C. Zhang, M. Kawamura, S. Shimada, *Tet. Lett.* 45 (2004) 1741-1745

³³⁴ C. O. Kangani, B. W. Day, *Org. Lett.* 10 (2008) 2645-2648

Chapitre VI

Réaction de Diels-

Alder

Résumé : Ce chapitre, largement inspiré de notre publication,²⁴⁷ détaille le rôle et l'activité de zéolithes dans une réaction de Diels-Alder. Celles-ci, commerciales ou conçues sur mesure, ont été principalement utilisées dans la cycloaddition entre l'isoprène et l'acrylate de méthyle. Les zéolithes ZSM-5 ont fourni la plus haute productivité en l'isomère 4-méthylcyclohex-3-ènedicarboxylate avec 0,408 mmol de cycloadduits formés / mmol H⁺ / heure. Par ailleurs, cette expérience a mis en évidence les influences remarquables de l'acidité de Brønsted et de la taille cristalline dans cette réaction. Une configuration optimale, entre les deux réactifs au sein des micropores de taille médiane de la ZSM-5, est obtenue, ce qui laisse suggérer la présence d'un effet de confinement. D'autres paramètres ont également été testés, comme l'effet du volume cristallin et la présence ou non de défauts cristallins. L'utilisation de diénophiles plus encombrés dans cette même réaction, comme les acrylates d'éthyle et de tert-butyle, entraînent la diminution de la productivité en cyclo-adduits.

6- 1- Introduction : design sur mesure d'un catalyseur pour la réaction de Diels-Alder

Nous nous sommes intéressés à une réaction généralement activée thermiquement, la réaction de Diels-Alder. Découverte en 1928 par Otto Diels et Kurt Alder,¹⁴⁵ cette réaction met en présence deux systèmes π , plans, qui forment un système cyclique contenant deux nouvelles liaisons σ . D'après le théorème de Fukui,³³⁵ si cette réaction est contrôlée thermiquement, et non de manière radicalaire, alors les orbitales moléculaires se trouvent dans leur état fondamental. La réaction ne peut donc avoir lieu qu'entre la LUMO (orbitale la plus basse vacante) d'un des deux réactifs et la HOMO (orbitale la plus haute occupée) de l'autre. Ce recouvrement orbitalaire, régi par les règles de Hückel,³³⁶ intervient en fonction de la symétrie des orbitales moléculaires. En effet, ce sont les deux orbitales p aux extrémités de la molécule, et leur symétrie relative, qui sont à l'origine de la conformation du cyclo-adduit final, car elles créeront les deux nouvelles liaisons σ . Les deux réactifs peuvent s'approcher l'un de l'autre en se recouvrant totalement ou partiellement. Ces deux types d'approches, contrôlés stériquement et électroniquement, sont respectivement appelés endo et exo (Figure 84). Par ailleurs, si le diénophile porte un groupement attracteur permettant une interaction secondaire stabilisatrice avec le système π du diène, alors il se disposera en endo du diène.

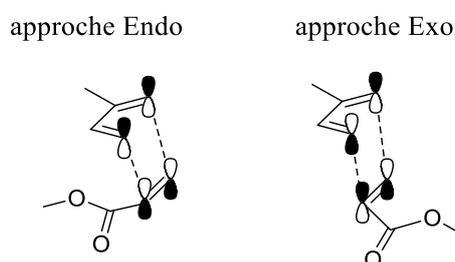


Figure 84 : deux types d'approches dans la réaction de Diels-Alder

³³⁵ K. Fukui, « The role of frontier orbitals in chemical reactions » Nobel lecture 1981, Eds T. Frängsmyr, G. Malmström, World Scientific Publishing Co., Singapore, (1992)

³³⁶ E. Hückel, *Zeitschrift für Physik* 70 (1931), 204-286

Les avantages de cette réaction sont multiples, en effet, en plus de permettre une économie d'atomes de 100%, tous les atomes des réactifs étant retrouvés dans le produit final, elle est également stéréosélective si la loi « endo » s'applique. La réaction principalement étudiée dans ce chapitre met en présence l'isoprène, le diène, et l'acrylate de méthyle, le diénophile (Figure 16). Ce dernier est activé par un ester, groupe attracteur, qui abaisse l'énergie de sa LUMO, et la rapproche de l'orbitale HOMO de l'isoprène, avec laquelle elle réagit. Ces substrats ont été choisis car ils possèdent tous deux d'assez faibles réactivités.¹⁶⁰ L'utilisation de la catalyse acide, qui active encore plus le groupe attracteur porté par l'acrylate, permet ici d'améliorer les résultats catalytiques tout en diminuant l'énergie d'activation de la réaction.

L'acrylate de méthyle est classiquement obtenu à partir de l'acide acrylique par estérification avec le méthanol.³³⁷ L'isoprène est quant à lui obtenu par craquage du pétrole.³³⁸ Ces deux réactifs considérés présentent des caractéristiques prononcées de polymérisation. Les isoprénoïdes sont considérés comme des métabolites secondaires, et servent d'ailleurs de cibles pour la mise au point d'antibiotiques.³³⁹ Les dimères de l'isoprène, ou monoterpènes, sont eux les constituants principaux des essences végétales, arômes volatils et parfums (Figure 85).³⁴⁰ L'isoprène dimérise différemment en fonction de la température.³⁴¹ Par exemple, entre 85 et 100°C, le diprène seul est obtenu.³⁴²

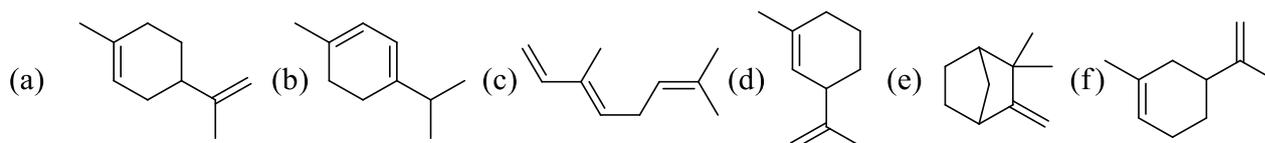


Figure 85 : (a) limonène (b) menthadiène (c) ocimène (d) sylvestrène (e) camphène (f) diprène

Récemment, l'étude de Miller *et al.* a mis en évidence l'intérêt de l'utilisation de la cycloaddition entre l'isoprène et l'acide acrylique, tous deux biosourcés, pour obtenir l'acide

³³⁷ C. E. Rehberg, C. H. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1203-1207

³³⁸ K. Weissermel, H-J. Arpe, « Industrial Organic Chemistry », Third Edition, Wiley (Weinheim) (1997) 115-120

³³⁹ C. Hill, « Dictionary of terpenoids » (1992)

³⁴⁰ D. R. Dimmel, J. J. Bozell, D. G. von Oepen, M. C. Savidakis, « Pulping Catalysts from Lignin : The Diels-Alder Step » in *Advances in Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin* (2001)

³⁴¹ H. E. Hennis, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2570-2572

³⁴² A. S. Onishchenko, « Diene Synthesis », Program for Scientific Translations, Jerusalem (1964) 599-602

téréphtalique, puis le PET par polymérisation (Figure 86).³⁴³ Le principal enjeu de ce travail a consisté au contrôle de la polymérisation de l'isoprène car elle est catalysée par le même acide de Lewis utile à la formation sélective du para-adduit. L'estérification de l'acide acrylique, en acrylate de méthyle, afin d'éviter la polymérisation de l'isoprène et qui permet la cycloaddition, peut également être une alternative, même si elle est moins économe en atomes.

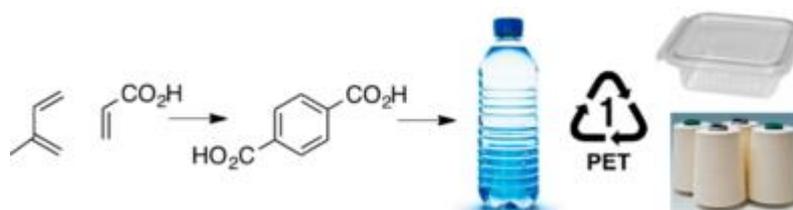


Figure 86 : valorisation de la réaction de Diels-Alder dans une alternative aux produits issus de la pétrochimie³⁴³

6- 2- Résultats préliminaires

Tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus via des calculs dont les détails sont présentés en Annexe 1. Les différents noms des catalyseurs ici cités font référence à la nomenclature décrite au chapitre 3. Ainsi, les diverses conversions et sélectivités ont été déterminées à partir des données issues de chromatogrammes de CPG. Les concentrations des cycloadduits (**3** et **4**) ont été étalonnées à partir de la quantité en acrylate de méthyle, réactif limitant dans nos conditions (1 : 1,66, ratio acrylate : isoprène). Notre travail s'est appuyé sur une estimation de la conversion de l'isoprène, à *minima*, en considérant qu'il ne réagit qu'avec l'acrylate. Pourtant, nous observons la formation d'un dimère de l'isoprène alors que la polymérisation de l'acrylate n'est, quant à elle, jamais observée ; en effet, ce réactif est stabilisé sur éther monométhyle de l'hydroquinone. La sélectivité en régioisomère **3** est calculée comme le ratio de sa quantité formée divisée par la quantité totale en produits, en prenant en compte le facteur de réponse GC déterminé par étalonnage. Le produit **3** est le produit majoritairement obtenu dans cette réaction, accompagné de son régioisomère **4**, formé en plus faible quantité.

³⁴³ K. K. Miller, P. Zhang, Y. Nishizawa-Brennen, J. W. Frost, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2 (2014) 2053-2056

Pour cette réaction de Diels-Alder, nous avons tout d'abord voulu trouver un bon compromis entre conversion de l'acrylate et sélectivité en cycloadduit **3**. Pour cela, nous avons réalisé différentes optimisations. La première a concerné le test de deux zéolithes commerciales, H-USY et H-ZSM-5 (CBV500 et CBV5020, Zeolyst), dans des conditions iso-sites, cela à différents temps réactionnels. Nous avons estimé que réaliser cette réaction durant **24h** permettait d'obtenir des résultats significatifs pour les deux catalyseurs considérés (Figure 87). En effet, la conversion de l'acrylate est quasiment totale (proche de 60%) tout en conservant une haute sélectivité en régioisomère **3** (90%) pour la zéolithe ZSM-5 après 24h de réaction.

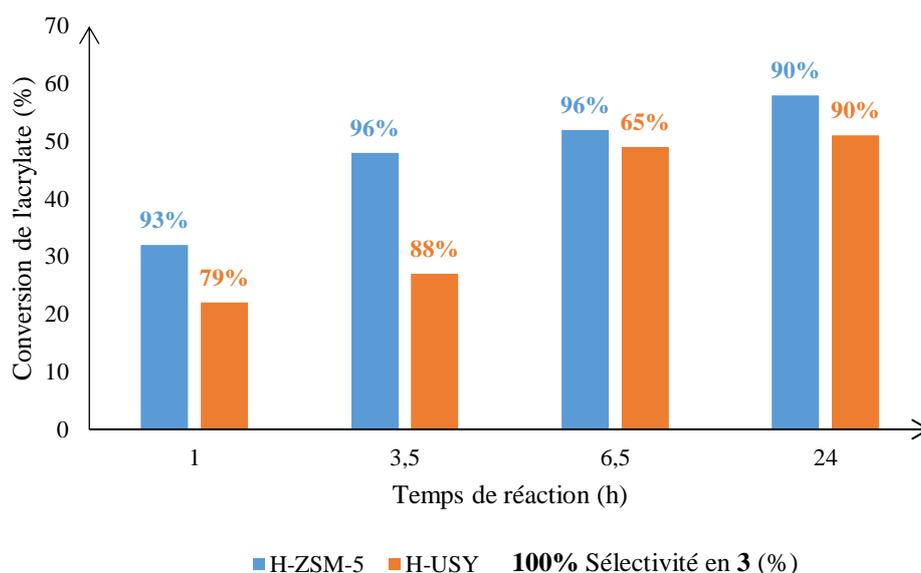


Figure 87 : taux de conversion de l'acrylate de méthyle et sélectivité en **3** en fonction du temps pour deux zéolithes commerciales à iso-sites (H-USY et H-ZSM-5) [heptane et 348 K]

Partant de ce constat, la seconde optimisation consistait à faire varier la température réactionnelle, cette fois-ci avec la zéolithe ZSM-5 car elle présentait les meilleurs résultats de conversion et de sélectivité (Figure 88). C'est grâce à cette expérience que nous avons fixé la température réactionnelle de notre test à **348 K**. En effet, la conversion en acrylate augmente de concert avec la température, atteignant une valeur de proche de 60% à 363K, pendant que la sélectivité en régioisomère **3** diminue lentement à partir de 313K. De plus, 95% de l'isoprène de départ réagit avec l'acrylate pour former les cycloadduits, et la sélectivité en produit **3** est proche de 90% à cette température.

Dans ces conditions optimisées (348 K pendant 24h) et catalysées par ZSM-5, le rendement isolé en cycloadduits **3** et **4**, inséparables, est très faible, d'environ 7% (contre 1 à 94% retrouvés dans la littérature).¹⁶¹ L'expérience a été reproduite trois fois mais la forte volatilité du produit limite les étapes de purification. Le principal sous-produit de cette réaction a d'ailleurs pu être identifié comme un dimère de l'isoprène, le diprène.³⁴²

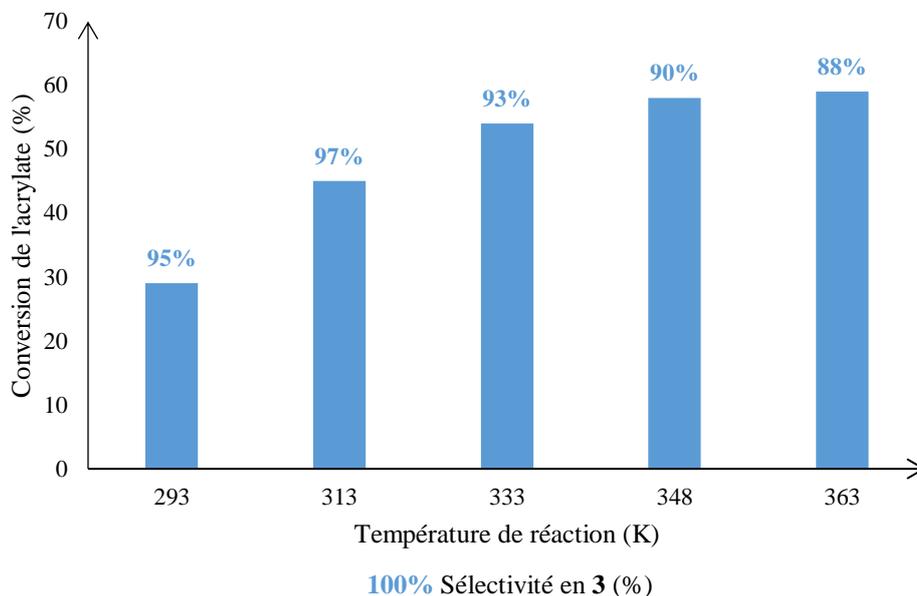


Figure 88 : conversion de l'acrylate et sélectivité en **3** en fonction de la température pour H-ZSM-5 [heptane et 24h]

Après avoir optimisé les conditions réactionnelles en présence de zéolithes acides et afin d'évaluer l'impact de ces mêmes catalyseurs dans cette étude, notamment l'influence de la topologie de leurs pores, différents acides solides ont été testés dans ces conditions. Le Tableau 31 résume les différents résultats obtenus avec ces catalyseurs, et renseigne sur la taille des pores des catalyseurs employés ainsi que leurs surfaces spécifiques (SSA). En ne considérant que ce dernier paramètre, il semblerait qu'un effet de surface spécifique peut être exclu. En effet, la SSA de la zéolithe ZSM-5 représente environ 2/3 des SSA des zéolithes FAU (Y et USY). A contrario, les résultats catalytiques obtenus avec la ZSM-5 sont bien meilleurs, qu'il s'agisse de conversion ou de sélectivité. Ainsi, la taille des pores et la SSA ne sont pas des facteurs déterminants en vue d'une amélioration des résultats catalytiques. Aucune relation entre ces dernières et les résultats catalytiques ne peut être établie à ce stade.

Chapitre VI
Réaction de Diels-Alder

Tableau 31 : résultats préliminaires de différents acides solides (iso-sites) dans la réaction entre acrylate de méthyle et isoprène à 348 K pendant 24h

Catalyseur	SSA (m ² /g)	Taille de pores (Å)	Sélectivité en 3 (%)	Conversion isoprène estimée (%)	Conversion acrylate de méthyle (%)
H-Y	655	7,4	90	86	52
H-USY	621	7,4	90	84	51
H-MOR	558	7	58	89	54
H-BEA	620	5,6/7,7	81	97	58
H-FER	400	5,4	88	85	51
H-ZSM-5	425	5,5	94	95	57
-	-	-	87	55	33
H-Nafion	200-250	30	2	70 ^a	42 ^a
SnO ₂ /SO ₄ ²⁻		-	24	97 ^a	58 ^a
SiO ₂ /Al ₂ O ₃		-	87	96	58
C ₃ HSiW ₁₂ O ₄₀		-	0	100 ^b	60 ^b

a : réactions consécutives de polymérisation

b : autre réaction

Ces expériences préliminaires ont démontré l'utilité d'une catalyse acide solide dans cette réaction de Diels-Alder. Cependant, certains acides solides, comme par exemple les hétéropolyacides, sont quasiment inactifs comme le prouve le Tableau 31. Il est possible que la réaction de polymérisation engendrée en présence de cet acide n'affecte pas, ou très peu, l'acrylate et que les produits formés soient trop lourds pour être détectés par GC. La seule condition d'acidité solide n'est donc pas suffisante. En effet, la structure microporeuse des zéolithes semble aussi jouer un rôle positif sur les résultats catalytiques. En comparaison, l'emploi du Nafion-H perfluoré greffé sur une silice mésoporeuse de type MCM-41 permet une conversion de 42% en acrylate de méthyle, cependant sans former majoritairement les produits

de cycloaddition (**3** et **4**). La diffusion des réactifs au sein des mésopores est certainement plus rapide qu'au sein du réseau microporeux des zéolithes.^{344,345}

Cet effet semble avoir un impact négatif sur la réaction. Un compromis doit donc être trouvé entre taille des réactifs et taille des pores des zéolithes. De plus, les zéolithes sont aussi décrites comme des solvants solides,^{346,347,348,109,349} propriété qui facilite les interactions entre réactifs et entraîne peut-être un effet de confinement.

Généralement, un des principaux intérêts d'utiliser des acides solides dans des réactions organiques est qu'ils peuvent être facilement récupérés en fin de réaction, par simple filtration mais également, et c'est le cas des zéolithes, régénérés par calcination à haute température sous air. Afin de vérifier ces propriétés, nous avons réalisé deux expériences. La première a consisté à réengager cinq fois le même catalyseur, avec une calcination sous air entre chaque étape. Les résultats montrent que la conversion de l'acrylate de méthyle est toujours la même (57%), et cela même après 5 utilisations (Figure 89). La sélectivité en **3**, quant à elle, reste quasiment la même (>88%); sa légère variation étant certainement liée aux erreurs expérimentales. La zéolithe ZSM-5 a donc présenté la même activité. Ceci est la preuve que les produits et sous-produits de cette réaction n'endommagent pas de manière irréversible la structure de la zéolithe comme cela peut être le cas lorsque les réactifs sont trop acides et / ou quand le coke empoisonne la structure zéolithique.³⁵⁰ La seconde expérience a consisté à réutiliser le même catalyseur, après des lavages successifs à l'eau distillée, à l'éthanol et à l'acétone, suivis d'un séchage à l'étuve avant d'être réengagé. Comme lors de notre première expérience, aucune variation significative de conversion ou de sélectivité n'est observée. Nous pouvons cependant extrapoler que la zéolithe risque d'être moins active après quelques utilisations sans calcination car les réactifs et produits obstrueront petit à petit ses canaux.

³⁴⁴ J. Pérez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2530-2542

³⁴⁵ K. Egeblad, C. H. Christensen, M. Kustova, C. H. Christensen, *Chem. Mater.* 20 (2008) 946-960

³⁴⁶ C. M. Zicovich-Wilson, A. Corma, P. Viruela, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10863-10870

³⁴⁷ E. G. Derouane, C. D. Chang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 425-433

³⁴⁸ D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1677-1706

³⁴⁹ P. M. Esteves, B. Louis, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16793-16800

³⁵⁰ F. L. Bleken, K. Barbera, F. Bonino, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Bordiga, P. Beato, T. V.W. Janssens, S. Svelle *J. Catal.* 307 (2013) 62-73

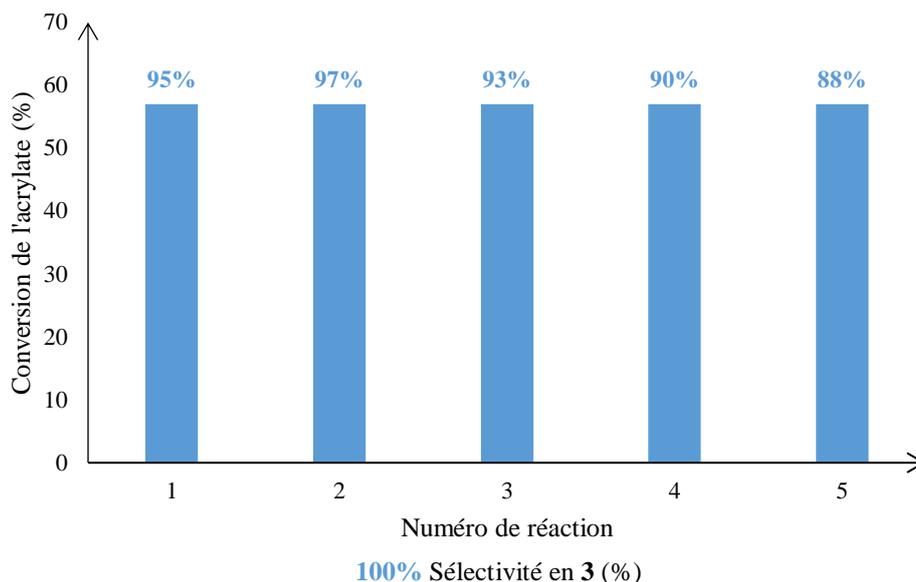


Figure 89 : conversion de l'acrylate et sélectivité en 3 de la même zéolithe ZSM-5 calcinée entre chaque utilisation

Ces résultats préliminaires nous ont permis de définir les conditions de cette réaction de Diels-Alder (durée de 24h à 348K) pour laquelle nous avons ensuite cherché à améliorer les résultats. Nous avons donc choisi de déterminer, via un screening de catalyseurs préparés sur mesure, les caractéristiques (morphologie, SAR, taille des cristaux, taille des pores) que le catalyseur optimal doit posséder.

6- 3- Les zéolithes conçues « sur mesure » et leurs effets sur la réaction

De manière générale, parmi toutes les zéolithes commerciales (Tableau 31), la ZSM-5 présente les résultats les plus prometteurs vis-à-vis de la sélectivité en produit 3, à haute conversion de l'acrylate. Par conséquent, à ce stade, il était intéressant de préparer des zéolithes de type MFI sur mesure en optimisant leurs propriétés (voir chapitre 3), telles que leurs morphologies cristallines, leur densité en site acide de Brønsted, afin d'établir des relations entre la structure et l'activité / sélectivité de ces zéolithes.

Ainsi, afin d'évaluer l'impact sur la réaction de Diels-Alder, des catalyseurs ont été modifiés après synthèse afin d'introduire de la mésoporosité via désilication. Et cela, en vue d'étudier ce paramètre et d'optimiser davantage la réactivité. Les principales caractéristiques

de ces catalyseurs sont listées dans le Tableau 32. Ces catalyseurs et leurs caractérisations associées, proviennent d'une collaboration avec l'équipe du Prof. J.P. Tessonier de l'Université d'Etat d'Iowa aux Etats-Unis. Ces catalyseurs de type ZSM-5 ont été modifiés par différents traitements à la soude, en variant la concentration de la base et/ou la durée du traitement. Le Tableau 32 résume les données issues de plusieurs analyses (BET, titration, TPD) pour ces catalyseurs.

Tableau 32 : caractérisation des catalyseurs préparés en Iowa (acidité, surface, SAR)

Catalyseur*	Acidité (mmol H ⁺ /g)			SAR	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	S _{int} (m ² /g)
	a	b	c				
CBV2314	1,48	1,17	1,25	11,6	376	276	100
CBV2314_33%NaOH	1,95	1,37	1,18	12,4	310	264	46
CBV2314_34%NaOH	1,29	0,67	1,23	11,8	409	277	133
CBV2314_35%NaOH	2,8	1,47	1,11	13,1	413	328	85
CBV2314_46%NaOH	4,06	0,68	1,11	13,1	397	239	158
CBV2314_58%NaOH	1,42	0,92	1,86	7,7	378	262	116

Les densités en sites acides sont évaluées ainsi :

a: Echange isotopique ¹H/²D mesurant la totalité des protons échangeables

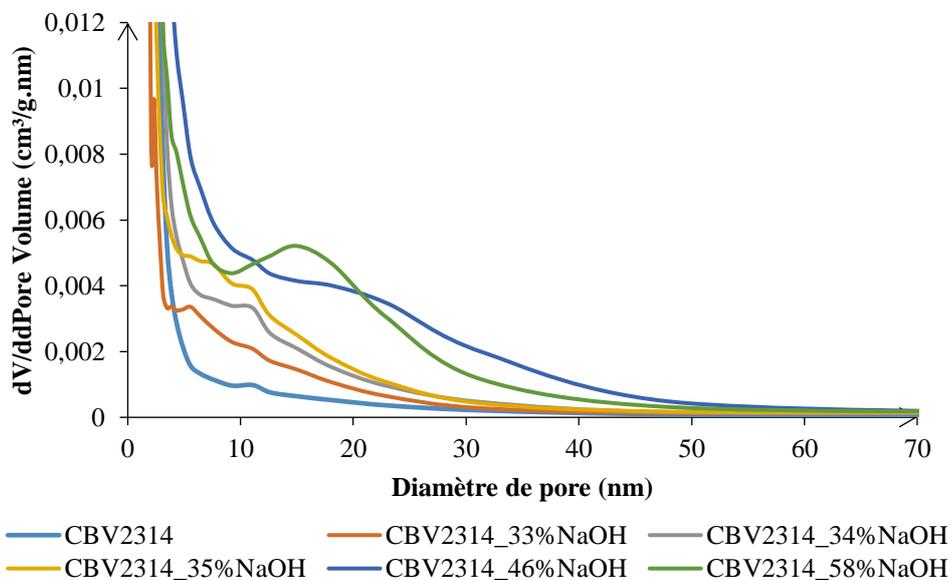
b: NH₃-TPD

c: Densité en sites acides théorique basée sur le SAR

* Les % de NaOH ajoutés sont calculés à partir de la quantité de Si

Les valeurs du SAR des différents catalyseurs nous prouvent que la structure cristalline n'est que légèrement affectée par le traitement à la soude, et cela pour le traitement allant jusqu'à 46% en masse, leur SAR oscillant entre 12 et 13. Par contre, le catalyseur CBV2314_58%NaOH marque une rupture avec les autres car le SAR chute en-dessous de 8, signe que le silicium de la structure est affecté par le traitement et donc irrémédiablement retiré par le traitement basique. Les résultats BET pour le calcul de surface spécifique (ainsi que S_{ext} et S_{int}) indiquent que cette surface passe par un maximum pour un traitement médium (CBV2314_34%NaOH et CBV2314_35%NaOH), pour retrouver des valeurs proches de celle de la zéolithe parente avec le traitement drastique (CBV2314_58%NaOH). Il n'y a donc pas de

corrélation directe entre sévérité du traitement et formation d'une surface spécifique disponible plus importante.



Grâce aux résultats des isothermes d'adsorption/désorption d'azote (BET), la distribution des mésopores a pu être établie. La Figure 90 présente cette distribution pour les catalyseurs considérés. Cette expérience prouve que toutes les zéolithes traitées à la soude possèdent une quantité bien plus importante de mésopores que la zéolithe parente. En effet, la zéolithe commerciale CBV2314 (Zeolyst) ne possède quasiment pas de mésopores. Quant au degré d'introduction des mésopores, il semble proportionnel à la sévérité du traitement basique réalisé.

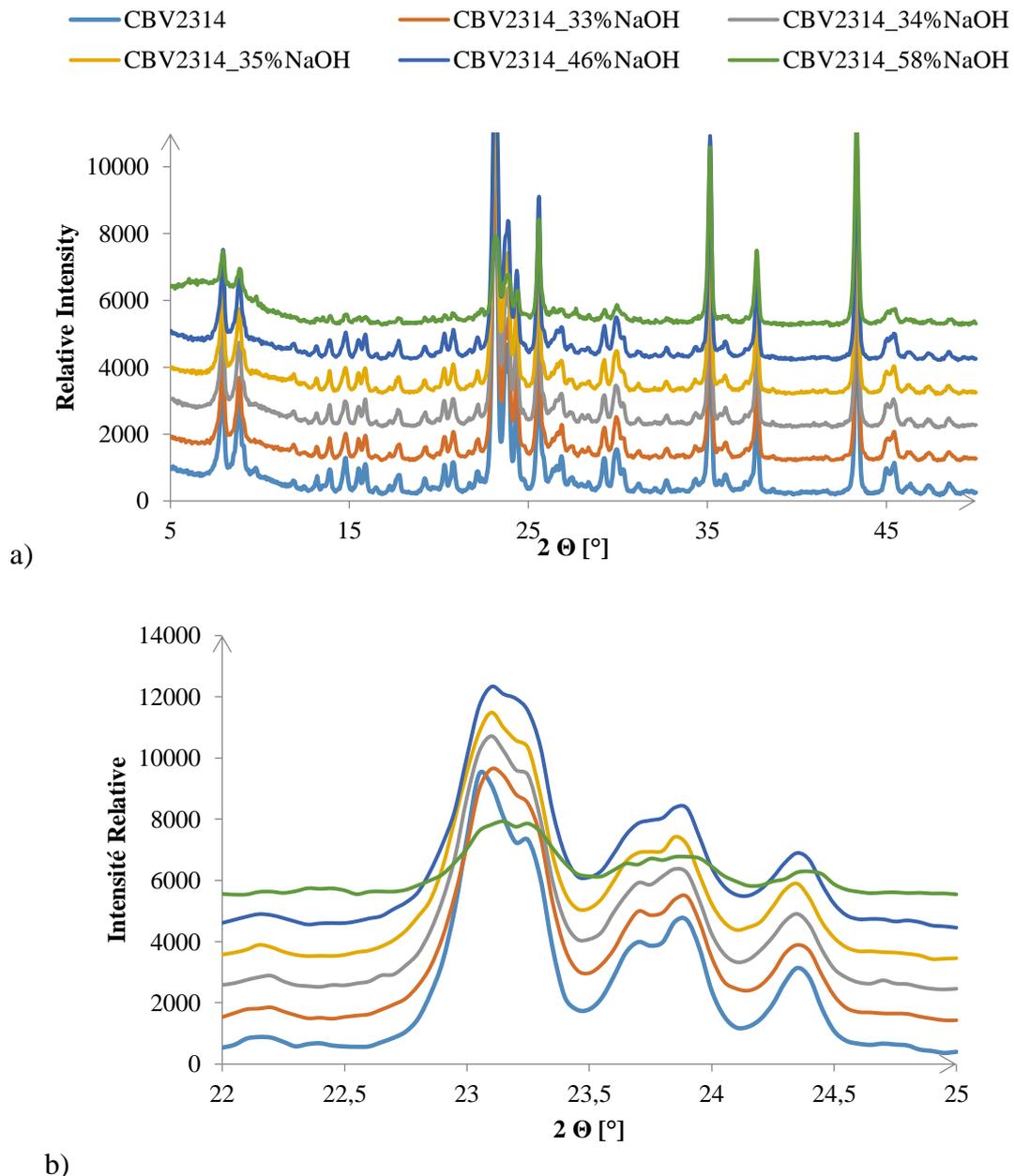


Figure 91 : DRX des différents catalyseurs d'Iowa (b) zoom sur zone entre 22-25° de a))

La Figure 91a nous prouve que les différents traitements à la soude appliqués sur la zéolithe parente n'ont pas d'incidence notable sur la cristallinité de la structure. En effet, les différents diffractogrammes réalisés se superposent, la structure cristalline de la zéolithe ZSM-5 est donc préservée. Pourtant, en regardant de plus près la zone entre 22 et 25° (Figure 91b), on remarque que la zéolithe qui subit le plus fort traitement à la soude (CBV2314_58%NaOH) subit une forte perte de cristallinité. La Figure 92 confirme d'ailleurs ce constat car les images de MEB comparant la zéolithe parente à cette zéolithe traitée font apparaître la formation de « débris » amorphes, petits cristallites et cristaux désagrégés de la zéolithe CBV2314. On

Chapitre VI

Réaction de Diels-Alder

remarque aussi clairement que la zéolithe subissant le traitement le plus drastique est la seule à se dégrader car la Figure 92b nous montre bien que même CBV2314_46%NaOH n'est morphologiquement pas différente de la zéolithe parente.

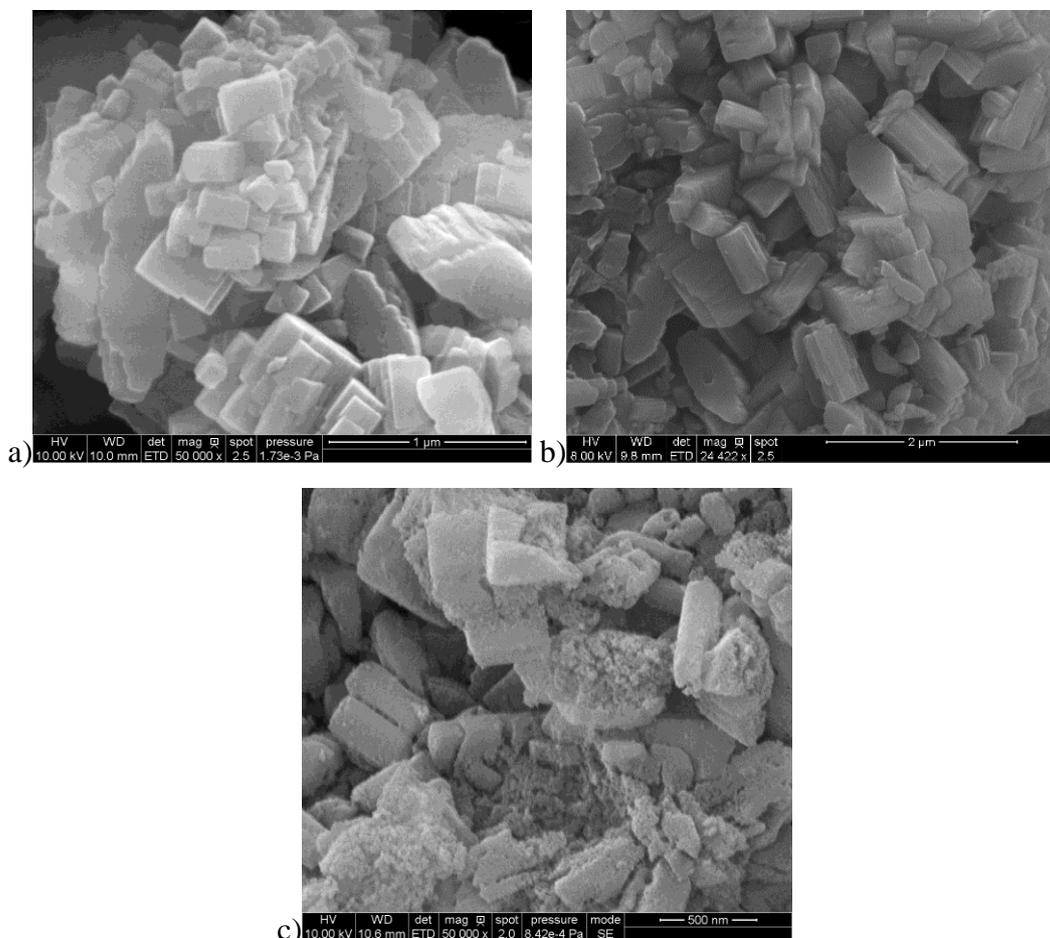


Figure 92 : images MEB de a) CBV2314 (zéolithe commerciale parente), b) CBV2314_46%NaOH, c) CBV2314_58%NaOH (ZSM-5 la plus désilicatée)

La Figure 93 résume les différents résultats catalytiques obtenus avec ces catalyseurs contenant de la porosité hiérarchisée, *micro-* et *mésoporeuse*. Il apparaît que plus le traitement à la soude est sévère, c'est-à-dire que la concentration de base engagée est importante, plus la conversion en acrylate de méthyle chute (de 59 à 45%), exception faite du catalyseur traité le plus drastiquement (CBV2314_58%NaOH) dont la conversion est maintenue à 57%. La sélectivité en **3** se maintient lors de cette chute de conversion. Mais au-delà d'un certain seuil de traitement basique, ici 58%, la zéolithe se retrouve bien trop dégradée, comme préalablement observé (Figure 92). Les nombreux mésopores créés par ce traitement, notamment ceux dont la

taille avoisine les 15 nm, semblent aider à l'augmentation de la conversion en acrylate, mais au dépend de la sélectivité en cycloadduit **3** qui chute d'environ 30%. Cela signifie que la présence de mésopores, dans une telle configuration pour la zéolithe ZSM-5, est défavorable à la cycloaddition en comparaison à la zéolithe parente, qui ne possède que peu de mésopores. Finalement, dans ce cas-ci, ce sont d'autres produits issus de la polymérisation qui se forment plus favorablement, et cela certainement car l'espace disponible au sein des pores a augmenté.

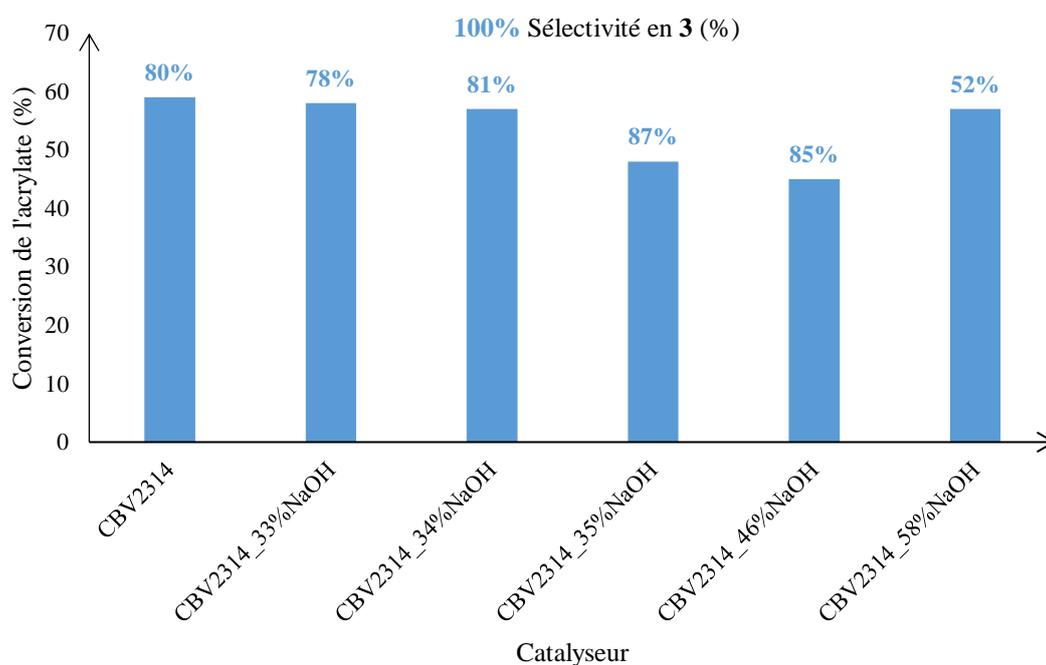


Figure 93 : résultats catalytiques des zéolithes traitées à la soude

Toujours dans le but d'obtenir un catalyseur optimal, nous avons fait varier la taille des cristaux, porosités et acidités de zéolithes ZSM-5 synthétisées au laboratoire. Certaines ont été préparées à partir d'une procédure déjà décrite par notre groupe,²²¹ utilisant des résidus de canne à sucre. Il s'agit des zéolithes ZSM-5_SHB24_24, ZSM-5_SHB24_48 et ZSM-5_SHB72_144, respectivement nommées N1, N2, et N3 pour plus de facilité. D'autres encore, ZSM-5F_144, nommées G1 et G2 car synthétisées avec une source de silicium différente, ont été obtenues via une synthèse à pH neutre utilisant une voie non conventionnelle impliquant des anions

fluorures, et formant de larges cristaux.^{199,351,352,190,353,190} Dans le but d'offrir une comparaison, une zéolithe H-Y (Y_5) a également été synthétisée via une procédure légèrement modifiée (décrite en Annexe 1).²³⁸ Les caractéristiques de ces 6 catalyseurs préparés sont listées dans le Tableau 33.

Tableau 33 : taille de cristal, composition élémentaire et acidité de Brønsted des zéolithes préparées

Zéolithe	Taille des cristaux individuels (μm)	SAR ^a	Nombre de sites acides de Brønsted ($\text{mmol H}^+/\text{g}$) ^b
N1	0,1-0,2	31	1,07
N2	0,3-0,4	25	1,33
N3	0,3-0,4	47	0,73
G1	35-40	100	0,38
G2	25	90	0,42
Y_5	0,3	2,1	5,31

a) Mesures par analyses EDX

b) Technique d'échange isotopique $^1\text{H}/^2\text{D}$

Ces zéolithes sélectionnées sont très actives dans la réaction de Diels-Alder préalablement optimisée (348 K pendant 24h) comme le montre la Figure 94. La sélectivité en produit **3** est comprise entre 87% et 92% pour les cinq ZSM-5 et la Y considérées. Pourtant, la conversion en acrylate semble dépendre de la nature de la zéolithe, et les plus grandes conversions sont obtenues avec les zéolithes ZSM-5 ($\geq 52\%$), sauf pour l'échantillon N3, qui ne permet qu'une conversion de 48%. Malgré sa forte teneur en sites acides de Brønsted (5,3 $\text{mmol H}^+/\text{g}$), la zéolithe Y_5 ne permet une conversion que de 46% de l'acrylate de méthyle, confirmant que l'acidité seule n'est pas le paramètre déterminant de l'activité catalytique dans cette réaction de Diels Alder.

³⁵¹ B. Louis, G. Laugel, P. Pale, M. M. Pereira, *ChemCatChem* 3 (2011) 1263-1272

³⁵² M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, M. J. Diaz-Cabanas, *Topic. Catal.* 9 (1999) 59-76

³⁵³ M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* 352 (1991) 320-323

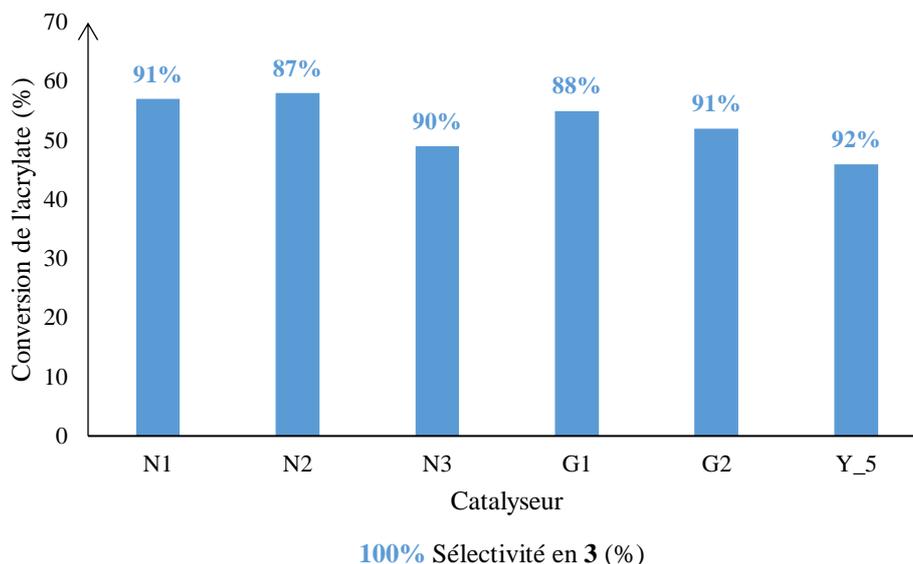


Figure 94 : conversion de l'acrylate et sélectivité en **3** pour différentes zéolithes (conditions isomasse)

Pourtant, parmi les zéolithes « nanostructurées » (ZSM-5_SHB), préparées à partir de résidus de canne à sucre, il apparaît que la conversion augmente quand cette même densité augmente : $N3 < N1 < N2$. A contrario, la zéolithe G1, qui possède approximativement la moitié de sites acides ($0,42 \text{ mmol H}^+/\text{g}$) par rapport aux ZSM-5_SHB, permet une conversion de 55%. Ceci est surprenant compte-tenu de sa faible densité en sites acides de Brønsted. Un tel résultat est peut-être lié aux larges tailles des cristaux obtenus par voie fluorure.³⁵¹

Pour mieux comprendre et rationaliser les performances des zéolithes ZSM-5, nous avons choisi de calculer des productivités sous la forme d'un TOF correspondant au nombre de moles formées, d'un produit considéré (**3**), par nombre de sites acides de Brønsted et par heure. A ce stade du manuscrit, nous avons fait le choix de parler de « TOF », estimé en h^{-1} et prenant en compte les deux cycloadduits (**3** et **4**), mais qui n'est à proprement parlé pas un TOF car non calculé à partir d'une moyenne de différents temps réactionnels. La Figure 95 récapitule les résultats de nos catalyseurs préparés en comparaison de la zéolithe commerciale.

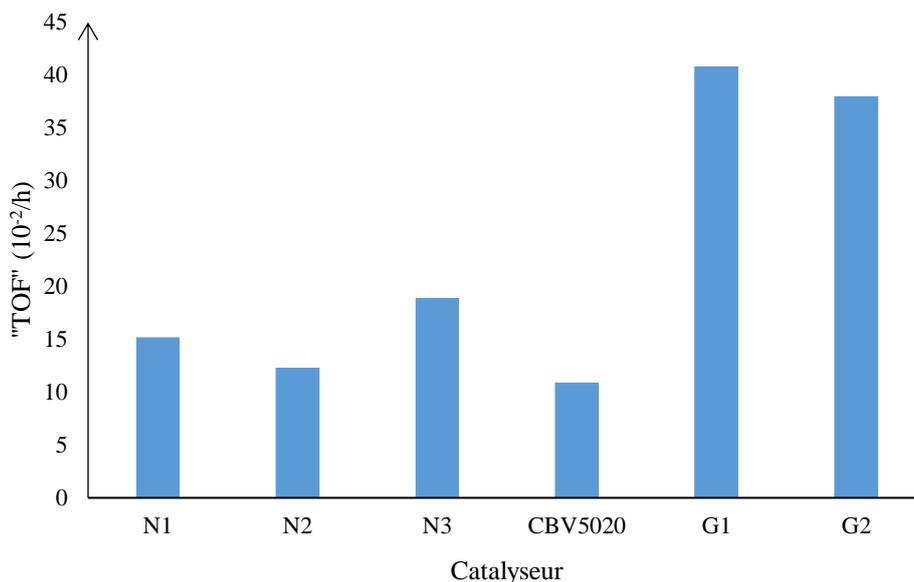


Figure 95 : TOF en mmol (3+4)/mmol H⁺/h (cycloadduits)

Les résultats pour les catalyseurs nanoscopiques sont proches de ceux de la ZSM-5 commerciale (CBV5020), utilisée lors des tests préliminaires, et même légèrement meilleurs. De manière intéressante, le « TOF » de N3 est plus élevé par rapport aux autres ZSM-5 testées, certainement en raison de la bonne qualité cristalline de cette zéolithe ainsi que la présence de mésoporosité inter-cristalline indiquée par les nanostructures en forme de frites observées (Figure 96c). Pour ce catalyseur, la mésoporosité n'est en effet pas intra-cristalline, comme elle l'était dans notre expérience précédente après un traitement à la soude.

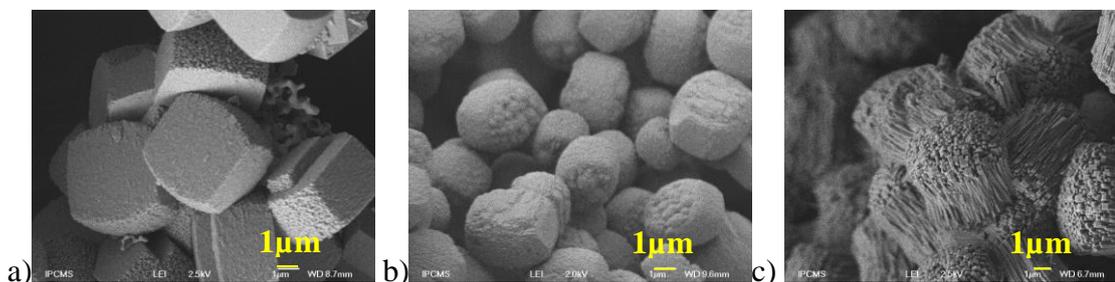


Figure 96 : images MEB de a) N1, b) N2 et c) N3

Plus surprenant et donc intéressant, le « TOF » de la zéolithe G1 est environ quatre fois plus grand, trois fois pour G2, en comparaison à N2 et N3. Ces effets remarquables des zéolithes géantes sont probablement le résultat d'une importante longueur de diffusion des réactifs au

travers de la structure cristalline. En effet, les cristaux géants sont environ six à dix fois plus larges que les cristaux nanométriques. En plus, la faible densité et quantité en sites acides, trois à quatre fois plus faible pour les cristaux géants, joue certainement un rôle déterminant dans ces résultats. Nous pouvons alors extrapoler que ces conditions entraînent une forte dispersion de ces sites acides au sein de ces cristaux géants de ZSM-5. En revanche, la probabilité de ré-adsorption est augmentée dans ces nanocristaux, ce qui favorise les réactions consécutives, ou inhibe l'arrangement moléculaire des deux réactifs, favorable à la formation des cycloadduits, par la présence de deux sites acides voisins trop proches.

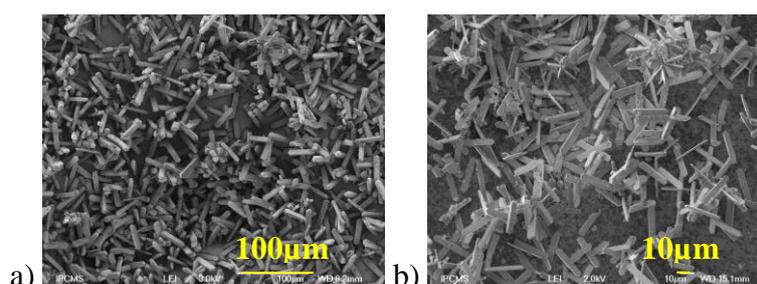


Figure 97 : images MEB de a) G1 et b) G2

Bien que tout le processus ne soit pas entièrement compris, il semble que les conditions particulières apportées par les cristaux géants de ZSM-5 (Figure 97) maximisent les interactions entre réactifs et surface du catalyseur, et ceci peut-être par des liaisons de van der Waals non-covalentes à longue distance. Ceci est en accord avec l'effet de confinement qui serait ici favorisé dans les cristaux larges de la zéolithe. En parallèle, des études de spectroscopie FTIR sur ces cristaux ont démontré que ces cristaux géants présentent peu de défauts silanols en comparaison avec les ZSM-5 classiques.^{264,354} Les effets de confinement,³⁴⁴ observés dans les pores, sont le résultat d'effets électrostatiques à longue distance qui permettent l'adsorption des réactifs dans ce « solvant solide » qu'est la zéolithe et qui les guident vers les forts sites acides de Brønsted. Les espaces libres qui entourent ces sites au sein des zéolithes sont appelés volumes d'activation et offrent un ajustement optimal entre réactifs et structure de la zéolithe.³⁵⁵

³⁵⁴ F. Lønstad, Bleken, S. Chavan, U. Olsbye, M. Boltz, F. Ocampo, B. Louis, *Applied Catalysis A Gen.* 447-448 (2012) 178-185

³⁵⁵ a) A. Bhan, E. Iglesia, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 559-567 b) R. Gounder, E. Iglesia, *Chem. Commun.* 49 (2013) 3491-3509

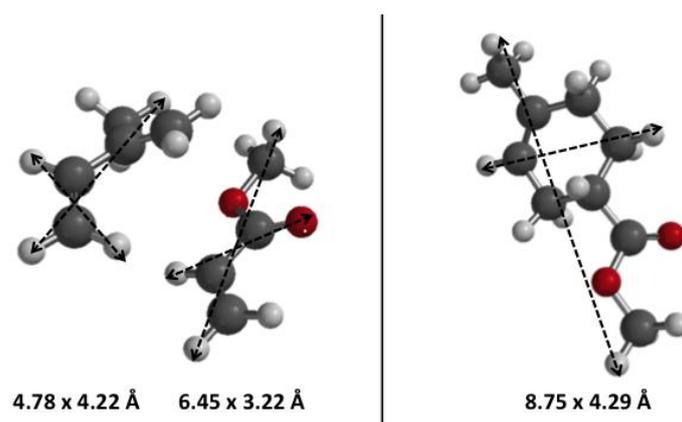


Figure 98 : dimensions moléculaires de l'isoprène, de l'acrylate de méthyle et du cycloadduit 3

Les meilleurs résultats catalytiques présentés dans ce travail sont obtenus avec des catalyseurs aux propriétés bien précises. Ils sont peut-être aussi liés à l'intervention d'un effet de confinement au sein des ZSM-5 pour cette réaction de Diels-Alder. Un bon compromis semble avoir été trouvé entre longueur de diffusion au travers du cristal et densité de sites acides de Brønsted. En plus, l'aluminium du réseau cristallin peut être favorablement distribué de manière à optimiser les phénomènes d'adsorption / désorption à la surface. Des calculs de chimie quantique et des études statistiques ont démontré la forte probabilité qu'un second atome d'aluminium se trouve dans la sphère de coordination voisine la plus proche d'un atome d'Al pour les zéolithes ZSM-5 dont le SAR est inférieur à 50.^{356,357,358} On peut alors s'attendre à voir cette probabilité d'avoir deux sites acides de Brønsted, dans la vicinité des réactifs, réduite pour les cristaux géants, car leurs SAR sont proches ou équivalents à 100 (Tableau 33). Un optimum semble être trouvé avec ces cristaux géants qui possèdent peu de sites et permettent la meilleure productivité ($41 \cdot 10^{-2}/h$) dans cette réaction de Diels-Alder. La configuration spéciale des pores de ces zéolithes semble parfaitement convenir et être ajustée aux tailles des réactifs / produits (Figure 98).

³⁵⁶ B. R. Goodman, K. C. Haas, W. F. Schneider, J. B. Adams, *Catal. Lett.* 68 (2000) 85-93

³⁵⁷ J. Dédecék, D. Kaucky, B. Wichterlova, *Chem. Commun.* (2001) 970-971

³⁵⁸ M. J. Rice, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, *J. Catal.* 186 (1999) 222-227

6- 4- Tests complémentaires

Pour aller un peu plus loin dans l'étude de ces ZSM-5 géantes préparées en voie fluorure (ZSM-5F), nous avons voulu voir quels pouvaient être les effets sur la réactivité de la variation du volume du cristal élémentaire ainsi que la présence ou non de défauts cristallins liés aux conditions de synthèse, car ces cristaux ont la propriété de posséder moins de défauts que les nanocristaux (cf. paragraphe précédent). Le Tableau 34 regroupe les différents résultats de conversion de l'acrylate et de sélectivité en cyclo-adduit **3** pour ces catalyseurs, dont l'acidité avoisine les 0,3 mmol H⁺/g. Il est utile de préciser que ces résultats ont été obtenus avant l'optimisation des conditions opératoires, et s'avèrent légèrement moins bons que ceux obtenus avec les zéolithes G1 et G2 pré-citées.

Tableau 34 : résultats catalytiques de ZSM-5 géantes de volumes cristallins différents

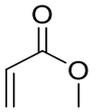
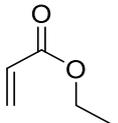
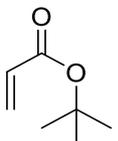
Catalyseur (Volume μm^3)	Conversion acrylate de méthyle (%)	Sélectivité en 3 (%)
H-ZSM-5F (3)	42	72
H-ZSM-5F (250)	47	60
H-ZSM-5F_D (330)	38	43
H-ZSM-5F_D (3500)	41	48
H-ZSM-5F_D (11000)	40	78
H-ZSM-5F (16000)	40	56

Le volume cristallin disponible n'affecte que peu la conversion de l'acrylate, qui oscille entre 38 et 47% suivant la zéolithe considérée. Par contre, la sélectivité en **3** dépend à la fois du volume du cristal mais aussi de la présence de défauts ou non. En effet, les meilleurs résultats sont obtenus à faible volume (3 μm^3) pour la zéolithe sans défaut, et à volume important (11000 μm^3) pour la zéolithe avec défauts. Globalement, cette sélectivité diminue quand le volume cristallin augmente (de 72 à 43%). A acidité comparable, la présence de quelques défauts cristallins semble améliorer les résultats catalytiques, ce qui prouve qu'en plus d'une acidité et

d'une charpente, inhérentes à la zéolithe MFI, la qualité des cristaux impacte son comportement catalytique. Ainsi, la présence de silanols, archétype du défaut cristallin, permet d'obtenir des résultats comparables à un cristal 'parfait' mais à taille nettement plus élevée dans la formation des cycloadduits.

Parallèlement, dans le but de vérifier l'hypothèse concernant un possible effet de confinement intervenant dans cette réaction, et notamment une possible adéquation entre la taille des pores et la taille des produits formés, nous avons fait varier la taille d'un des deux substrats. Pour cela, nous avons utilisé deux autres diénophiles : l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de tert-butyle. Les réactions ont été conduites dans les conditions précédemment optimisées avec le meilleur catalyseur, G1, dont nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus avec la ZSM-5 commerciale (CBV5020), ainsi que sans catalyseur (Tableau 35).

Tableau 35 : conversion de l'acrylate et sélectivité en cycloadduit para pour des substrats différents

Acrylate	Conversion acrylate (%)			Sélectivité en para-adduit (%)			« TOF » ($10^{-2}/h$)		
	-	G1	CBV5020	-	G1	CBV5020	-	G1	CBV5020
	33	55	57	87	88	94	-	41	11
	60	60	60	30	32	90	-	16	11
	60	60	60	0	0	32	-	0	3,6

Même si les conversions en acrylate sont totales (60%) pour les substrats plus gros, la sélectivité en produits désirés chute, elle, considérablement, signe que les catalyseurs employés ne sont pas efficaces dans ces réactions. Dans le cas de l'acrylate d'éthyle, la zéolithe commerciale est encore très sélective, car elle se maintient au-dessus de 90%. Nous remarquons d'ailleurs que le « TOF » se maintient pour la zéolithe commerciale alors qu'il chute de plus de 50% pour notre catalyseur optimal. G1 est très certainement le catalyseur le plus optimisé pour

la réaction entre acrylate de méthyle et isoprène car il n'est vraiment efficace que dans une seule configuration. Au vu de ces derniers résultats, nos zéolithes géantes, et plus précisément G1, ne semblent pas idéales pour les produits formés à partir de ces substrats légèrement plus volumineux.

Ces différents paramètres, évalués ici dans des tests complémentaires, ne nous ont pas vraiment permis de mettre en évidence de nouvelles caractéristiques à ajouter au catalyseur optimal. Cependant, l'utilisation de substrats plus volumineux dans cette réaction de Diels-Alder souligne que l'effet de confinement lié aux propriétés du catalyseur dans ce cas-là jouerait un rôle clef.

6- 5- Conclusion

Pour conclure, plusieurs zéolithes commerciales ou conçues sur mesure, et dont l'activité catalytique a été évaluée dans une réaction de Diels-Alder entre isoprène et acrylate de méthyle, ont été étudiées au cours de ce travail. Des relations entre tailles de cristal, porosité et acidité des différentes zéolithes étudiées ont pu être établies, certes inattendues, mais forts intéressantes. La zéolithe ZSM-5 apparaît comme étant le meilleur catalyseur, bien que sa procédure de synthèse semble être cruciale. En effet, les ZSM-5 à cristaux géants, dont la densité en sites acides de Brønsted est faible, conduisent à une productivité en cycloadduit quatre fois plus grande par rapport aux cristaux classiques (de taille sub-micrométrique). Par contre, la présence de mésopores au sein du cristal ne semble pas améliorer les résultats catalytiques. Bien que d'autres tests pourraient encore être effectués pour renforcer l'hypothèse d'un effet de confinement créé par une zéolithe dans des conditions données, la plupart des résultats de ce travail vont déjà dans ce sens. Pour résumer, en combinant un design moléculaire et microscopique, la zéolithe optimale pour cette réaction de Diels-Alder doit posséder les caractéristiques suivantes (Figure 99) :

- une surface spécifique suffisamment élevée pour permettre la catalyse,
- des sites acides de Brønsted bien dispersés,
- des pores de taille la plus proche possible de la taille des substrats (5,5 Å),

- de grands cristaux ($30\ \mu\text{m}$) qui maximisent les rencontres réactifs / sites à l'intérieur des canaux.

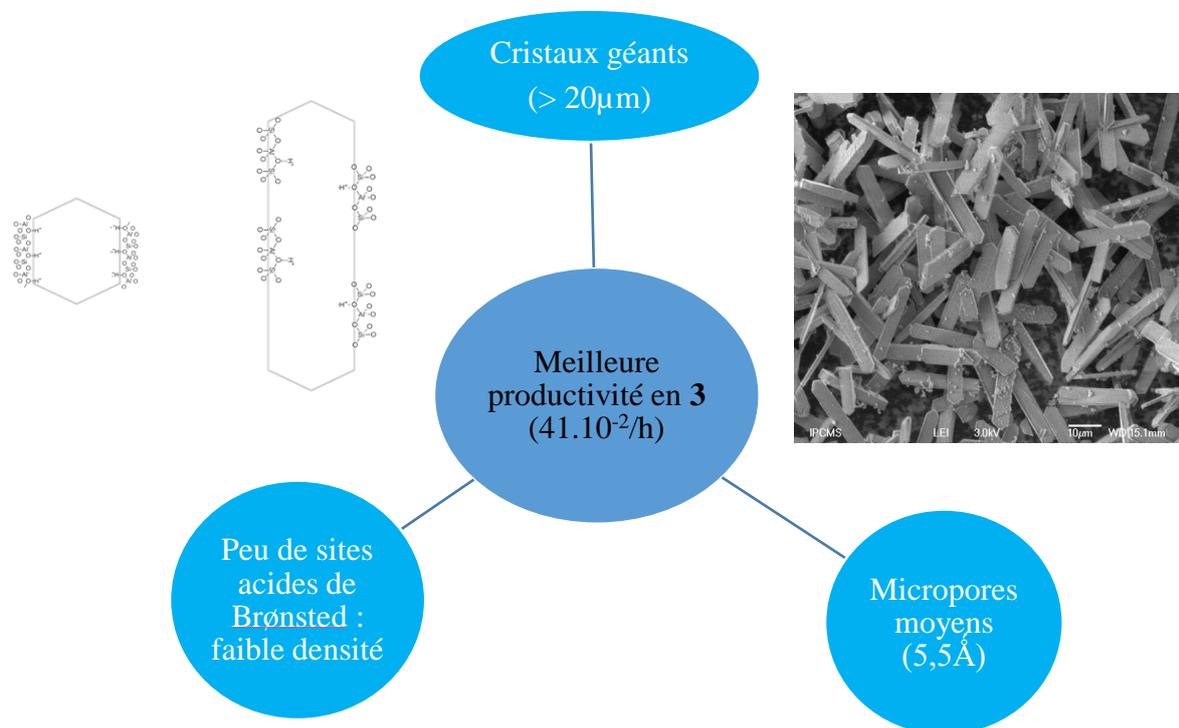


Figure 99 : schéma récapitulant les propriétés optimales du catalyseur

Conclusion Générale et Perspectives

Un des principaux objectifs de cette Thèse consistait à obtenir et à caractériser des zéolithes à porosité hiérarchisée à partir de bagasse de canne à sucre, pouvant alors être considérée comme agent structurant sacrificiel. C'est dans cette optique que des zéolithes de types MFI, FAU, LTA et BEA ont été synthétisées et qu'une caractérisation approfondie de la bagasse a été réalisée afin de mieux comprendre comment elle pouvait interagir au cours de la croissance cristalline. Il en ressort que différentes briques élémentaires, constituant la biomasse, peuvent passer en solution sous l'effet d'un milieu alcalin ou acide. Il s'agit essentiellement de monolignols en conditions basiques, alors que ce sont principalement des monosaccharides, comme le xylose et l'arabinose, en conditions acides. La présence de ces carbohydrates induit différents résultats, notamment en fonction de la structure de zéolithe considérée, car chaque processus de cristallisation est unique (Figure 100). En effet, alors que BEA n'est que très peu affectée morphologiquement, FAU / GIS et LTA / LTL voient leurs domaines respectifs de métastabilité modifiés en présence de ces résidus de biomasse. De plus, la zéolithe GIS, préparée dans ces conditions, présente une morphologie tout à fait particulière car elle intègre de la macroporosité intra-cristalline. MFI, quant à elle, est celle qui présente les propriétés les plus variées en présence de bagasse, en effet, la taille, la morphologie et l'arrangement de ses cristaux peuvent être altérés de manière à créer de la mésoporosité inter-cristalline ; en plus, son acidité est modifiée car son SAR varie. Cette cristallisation particulière serait étroitement liée à l'interaction entre les différents composés de la bagasse et les réactifs mis en jeu lors de la synthèse de la zéolithe.

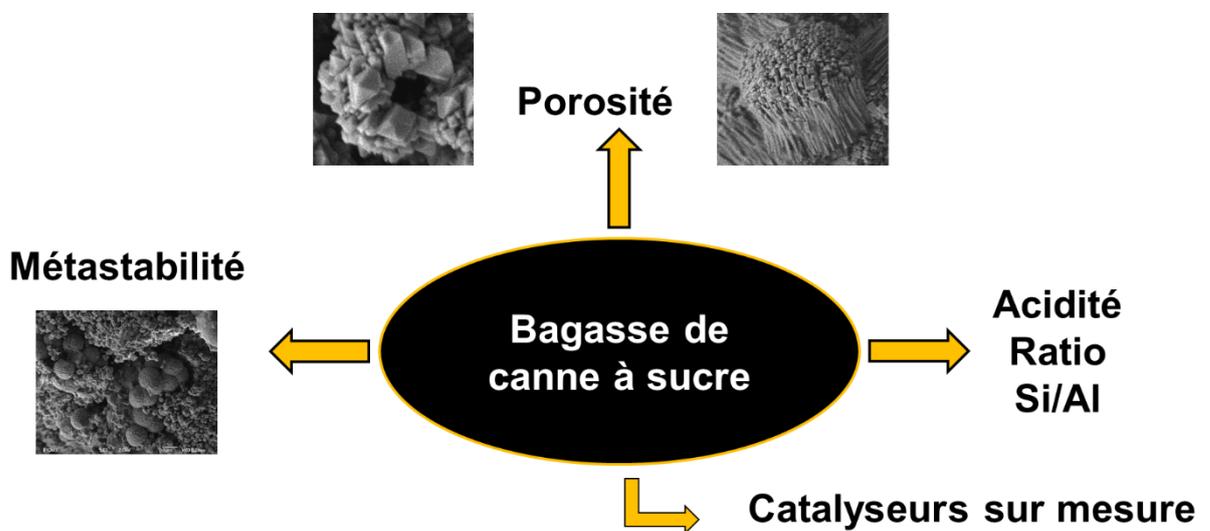


Figure 100 : effet de la présence de bagasse de canne à sucre sur la synthèse de zéolithes

Une fois ces zéolithes micro-/mésoporeuses voire même macroporeuses obtenues, un autre objectif comprenait l'investigation de leur potentiel et de leur réactivité en vue d'une future valorisation en catalyse acide. C'est pour cette raison que l'approfondissement de leur caractérisation est notamment passé par l'étude détaillée de leur acidité. Différentes techniques ont été employées au cours de ce travail et nous ont menées à plusieurs conclusions. La passivation de la surface externe de nos zéolithes nous a servi à mettre en évidence le rôle primordial des sites acides internes. Il est également possible d'exalter l'EFAl des zéolithes par un traitement à la vapeur d'eau et ainsi modifier son acidité de Lewis. Ces sites acides internes peuvent alors se révéler très intéressants dans certaines réactions. D'une autre manière, nous avons également dopé des zéolithes avec des métaux, ce qui avait pour but d'exalter leur acidité de Lewis et ainsi d'offrir une réactivité différente de celle des H-zéolithes. De cette manière, nous avons engagé plusieurs catalyseurs dans le réarrangement d'un acétal, dont chaque molécule formée est révélatrice d'un type d'acidité : *acide de Brønsted*, *acide de Lewis dur ou mou*. Les résultats de nos catalyseurs H-ZSM-5 dans le craquage du n-hexane au Brésil ont également pu nous renseigner sur la force acide de leurs sites de Brønsted.

Finalement, les performances de nos catalyseurs acides ont été évaluées dans deux réactions modèles afin d'établir des liens entre structure et activité catalytique et de rendre possible la conception sur mesure d'une zéolithe « optimale » pour une application donnée. Des corrélations entre tailles de cristal, porosités et acidités des différents catalyseurs testés ont été mises en évidence dans une réaction de Diels-Alder entre isoprène et acrylate de méthyle. En effet, des cristaux géants de zéolithe de morphologie MFI possédant une faible densité de sites acides, ont conduit à un « TOF » de $41 \cdot 10^{-2}/h$ (Figure 101). Cette étude a permis de prouver qu'il existe une configuration optimale entre ces deux réactifs au sein de la zéolithe ZSM-5, de taille de pores moyenne, suggérant la présence d'un effet de confinement.

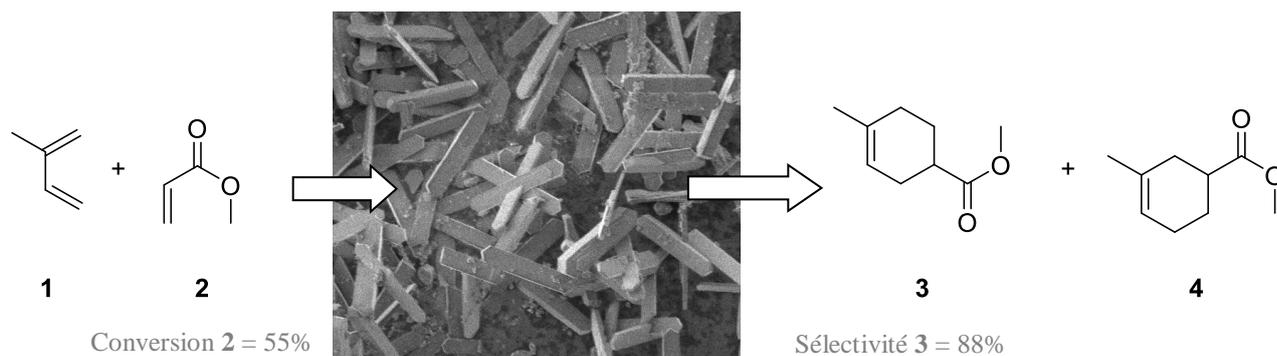


Figure 101 : réaction de Diels-Alder entre isoprène et acrylate de méthyle

Nous nous sommes également orientés vers la mise en œuvre d'une acylation de Friedel-Crafts entre l'anisole et un acide carboxylique. Parmi toutes les zéolithes testées, une H-ZSM-5 préparée sur mesure est celle qui a permis la meilleure conversion en acide propanoïque (76%) avec une haute sélectivité en produits acylés (65%), pour l'activité la plus favorable à cette réaction, avec un « TOF » de près de $26.10^2/h$ (Figure 102). Cette réactivité est principalement due à la densité et à l'accessibilité des sites acides de Brønsted qui jouent un rôle clé dans l'activation des réactifs. Les résultats obtenus avec des catalyseurs dopés par des métaux le confirment, car il en résulte que, quelle que soit la technique utilisée, la présence de métal entraîne une chute considérable de la conversion de l'acide. Pourtant, nous avons pu prouver que l'EFAl pouvait avoir un effet positif dans cette réaction, et cela car la discrimination de l'acidité par réarrangement d'un acétal a démontré que ces espèces étaient principalement des sites acides de Lewis mous, espèces ayant un léger impact positif sur l'acylation.

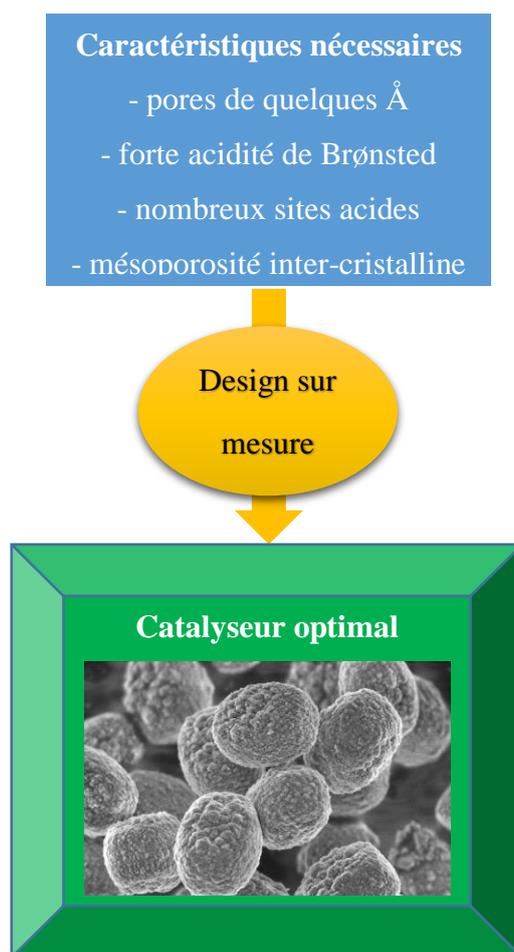


Figure 102 : mise au point d'un catalyseur performant dans l'acylation de Friedel-Crafts

En résumé, notre étude a mis en évidence que la présence de résidus de la biomasse ou de ses briques élémentaires (saccharides, ligniols) joue un rôle majeur dans les processus d'auto-assemblage impliqués dans la synthèse d'une zéolithe. Plusieurs approches de synthèses ont été explorées afin de mieux comprendre la croissance cristalline des zéolithes et de concevoir sur mesure des catalyseurs en vue de futures applications dans des réactions de chimie organique. La conception à façon à différentes échelles, de la molécule au cristal, pour contrôler des propriétés de ces matériaux, représente d'ailleurs un défi actuel majeur.

De mon point de vue, ce travail ouvre plusieurs perspectives. Tout d'abord, les divers effets de la bagasse sur la cristallisation des zéolithes offrent de nouvelles possibilités pour concevoir de nouveaux catalyseurs zéolithiques. Par ailleurs, l'utilisation en catalyse de notre nouvelle structure macroporeuse GIS pourrait s'avérer très intéressante. D'autre part, la recristallisation sur diatomées est très prometteuse pour obtenir des catalyseurs à double

porosité, et notre travail propose une piste pour obtenir des ZSM-5 de cette manière. La poursuite de l'étude de la réaction de Diels-Alder avec un substrat acrylate moins volumineux serait également une piste pour confirmer notre hypothèse concernant l'intervention d'un effet de confinement de la part des zéolithes dans cette réaction. Pour ce qui est de l'acylation de Friedel-Crafts, une meilleure caractérisation de la force des sites acides de Brønsted permettrait à coup sûr d'optimiser un peu plus le catalyseur.

Annexe 1

Partie Expérimentale

A1- 1- Les analyses en général

A1- 1- 1- La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ^1H et ^{13}C

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (^1H NMR) et du carbone (^{13}C NMR) sont issus d'un Spectromètre Bruker Advance dont les déplacements chimiques (MHz) sont donnés en part par million (ppm) en échelle delta. Les signaux de solvant sont utilisés comme valeurs de référence. Pour ^1H NMR : $\text{CDCl}_3 = 7,26$ ppm, pour ^{13}C NMR : $\text{CDCl}_3 = 77,0$ ppm. Les résultats sont présentés ainsi : déplacement chimique, multiplicité (s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, qt = quintet, sext = sextuplet, m = multiplet), intégration et constante de couplage (J/Hz).

A1- 1- 2- Calculs pour l'étalonnage interne en CPG

$$\frac{I_A}{I_{EID}} = Cr_{A/EID} * \frac{Q_A}{Q_{EID}}$$

Équation 7

Où I = intensité, Q = quantité, A = analyte à déterminer, EID = étalon interne de dosage et $Cr_{A/EID}$ la pente de cette courbe :

$$f\left(\frac{Q_A}{Q_{EID}}\right) = \frac{I_A}{I_{EID}}$$

Équation 8

$$\text{Donc : } Q_A = \frac{I_A}{I_{EID}} \times \frac{Q_{EID}}{Cr_{A/EID}}$$

A1- 1- 3- Calculs pour la catalyse

Conversion :

$$\chi(i) = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$$

Équation 9

Sélectivité :
$$S(j) = \frac{n_j(t)}{n_i(0) - n_i(t)}$$

Équation 10

Rendement :
$$\rho(j) = \chi(i) \times S(j)$$

Équation 11

A1- 2- Réaction de Diels-Alder

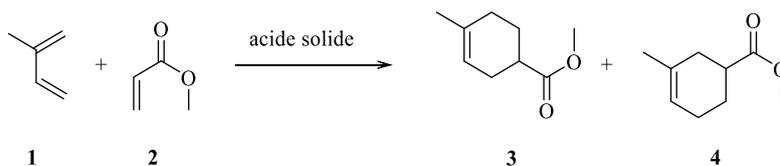


Figure 103 : réaction de Diels-Alder entre isoprène et acrylate de méthyle

A1- 2- 1- Identification des produits (RMN, GC-MS)

Identification par CPG puis MS : Conditions en température : 323 K pendant 10 min, rampe en température 8 K / min jusqu'à 573 K, puis 573 K pendant 10 min, sur une colonne HP5-MS (30 m x 0,25 mm x 0,1 μ m) suivie d'un détecteur de masse TSQ Quantum (Thermo scientific). La source d'ionisation électronique, à 70 eV, est utilisée dans cet appareil.

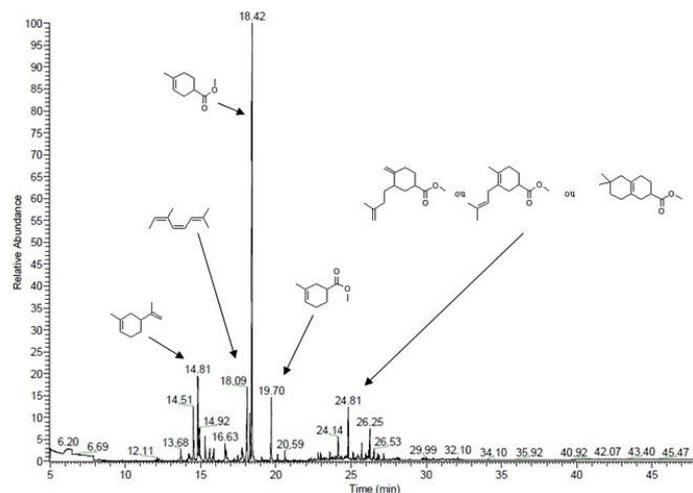


Figure 104 : chromatogramme CPG du mélange réactionnel issu de la réaction à 348 K avec la zéolithe ZSM-5 commerciale – identification des produits principaux

- Méthyl 4-méthylcyclohex-3-ènedicarboxylate **3**:¹⁶¹

MS (EI, 70 eV): 154 (33) [M⁺], 139 (3), 122 (22), 107 (4), 94 (100), 79 (56), 67 (24), 55 (9).

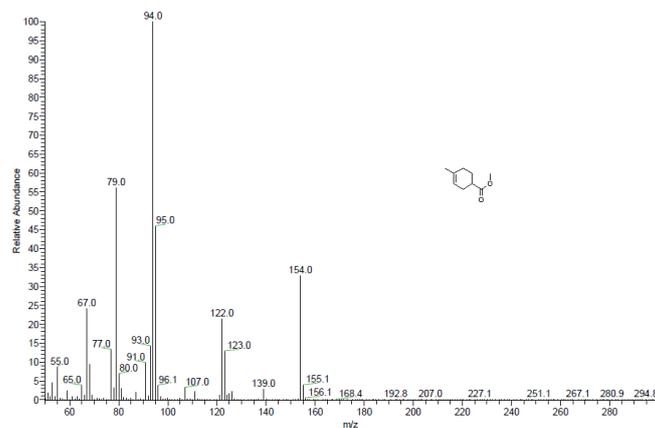


Figure 105 : spectre de masse du cycloadduit **3**

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz Bruker): δ 5,43 (br s, 1H), 3,73 (s, 3H), 2,63-2,52 (m, 1H), 2,29-2,27 (m, 2H), 2,06-2,04 (m, 2H), 1,85-1,76 (m, 2H), 1,70 (s, 3H).

¹³C RMN (CDCl₃, 63 MHz Bruker): δ 176,3, 133,6, 119,1, 51,4, 39,04, 29,2, 27,6, 25,4, 23,3.

(Données RMN issues de la référence)

Annexe 1
Partie Expérimentale

- Méthyl 3-méthylcyclohex-3-èncarboxylate **4** :¹⁶¹

MS (EI, 70 eV): 154 (52) [M⁺], 139 (100), 123 (27), 107 (16), 95 (52), 79 (36), 67 (23), 55 (11).

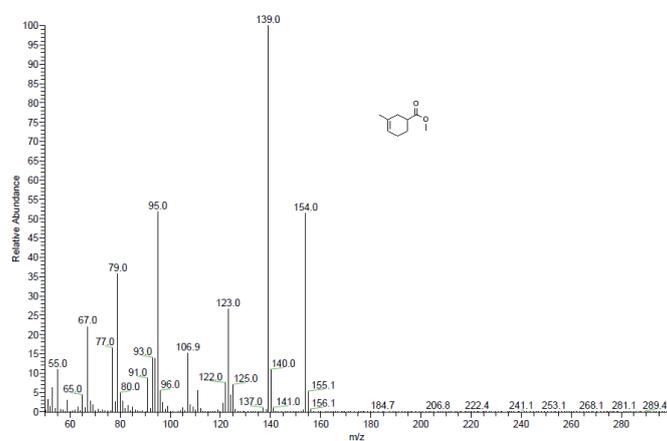


Figure 106 : spectre de masse du cycloadduit **4**

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz Bruker) mélange **4** et **3** : δ 5,36 (br s, 1H), 3,67 (s, 3H), 2,43-2,55 (m, 1H), 2,18-2,24 (br m, 2H), 1,95-2,03 (m, 2H), 1,53-1,76 (m, 2H), 1,64 (s, 3H).

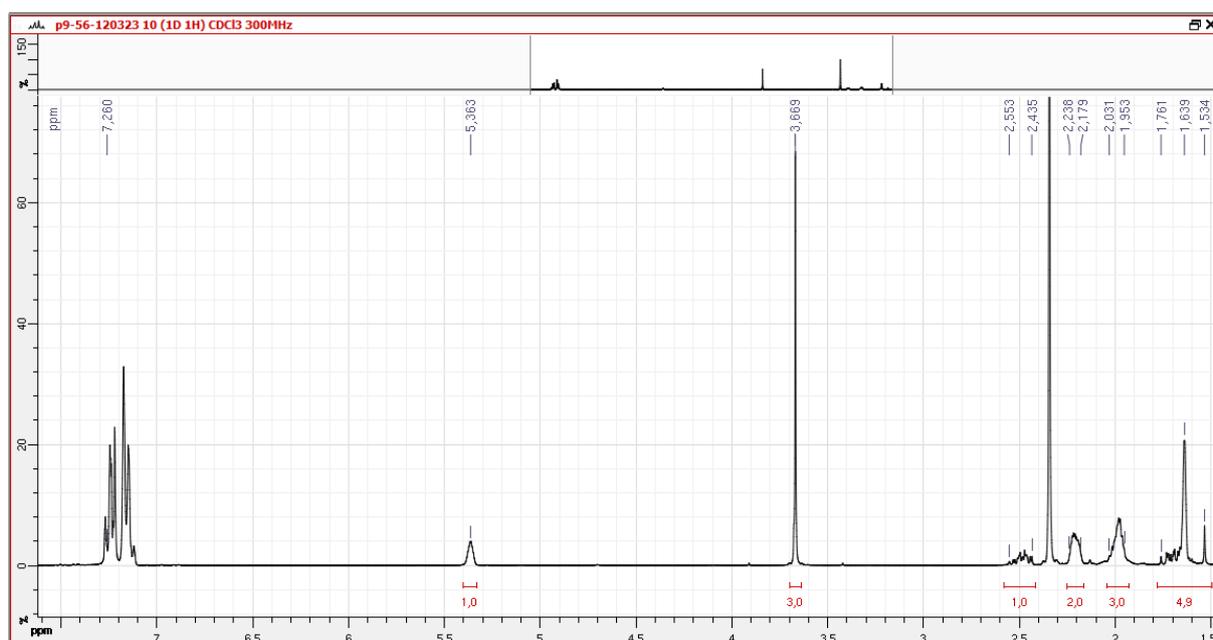


Figure 107 : spectre ¹H RMN du mélange des cycloadduits **3** et **4** (toluène)

- Diprène :^{342,359}

MS (EI, 70 eV): 136 (8) [M⁺], 121 (12), 107 (19), 93 (100), 79 (27), 67 (38), 53 (8).

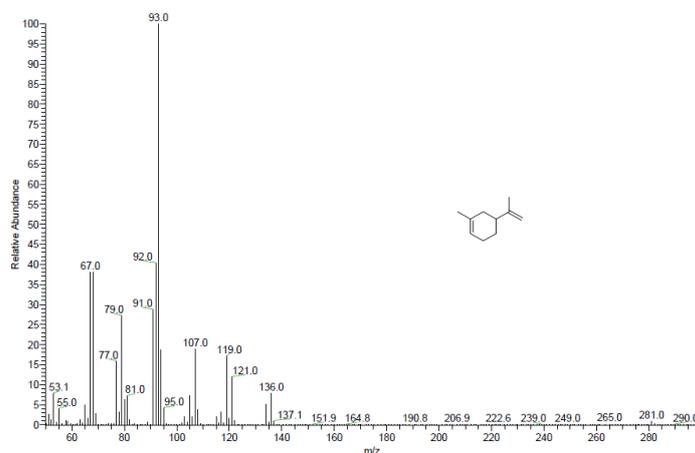


Figure 108 : spectre de masse du diprène

A1- 2- 2- Détails des différents calculs

Nos différentes analyses CPG utiles aux calculs ont été réalisées sur une machine HP5980 serie II, équipée d'une colonne PONA apolaire de 50m. Les conditions en températures étaient les suivantes : 323 K pendant 10 min, suivi d'une rampe de 10 K / min et finalement, 543 K pendant 10 min. A partir des chromatogrammes obtenus, les différents calculs suivants ont été réalisés.

$$\chi(\text{acrylate}) = \frac{\sum A_{\text{produits contenant acrylate}}}{A_{\text{acrylate}} + \sum A_{\text{produits}}}$$

Équation 12 (A = aire)

$$\chi(\text{isoprène}) = \chi(\text{acrylate}) * 1,66 = \frac{\sum A_{\text{produits contenant acrylate}} * 11,7}{\frac{A_{\text{acrylate}}}{1,66} + \sum A_{\text{produits}} * 11,7}$$

Équation 13 : estimation (facteur de réponse déterminé par étalonnage)

³⁵⁹ R. Petiaud, Y. B. Taïrit, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1980) 1385-1390

Les autres calculs de sélectivité et de rendement sont basés sur le même raisonnement.

A1- 3- Acylation de Friedel-Crafts

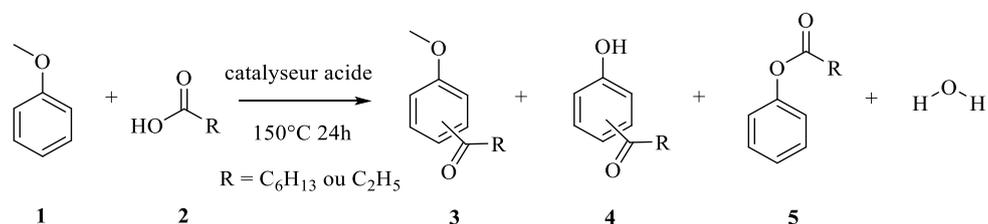


Figure 109 : réaction générale d'acylation de l'anisole par un acide carboxylique

A1- 3- 1- Mécanismes réactionnels

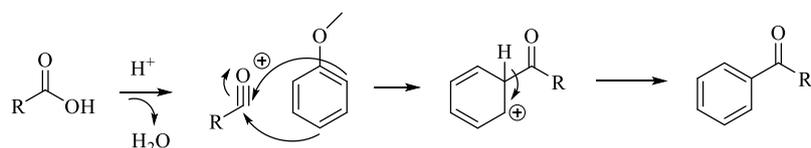


Figure 110 : mécanisme réactionnel d'acylation de l'anisole par un acide carboxylique

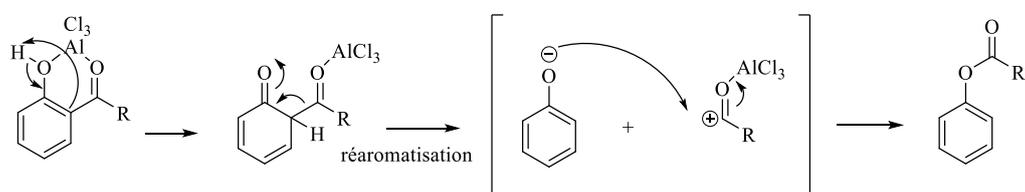


Figure 111 : réarrangement de Fries consécutif à l'acylation

A1- 3- 2- Identification des produits (RMN, GC-MS)

Conditions GC-MS : colonne HP5-MS de (30 m x 0,25 mm x 0,1 μm). Programme en température : 313 K pendant 10 min, puis rampe de 6 K / min jusqu'à 573 K, et pour finir 10 min à 573 K.

A1- 3- 2- 1- Anisole et acide propanoïque

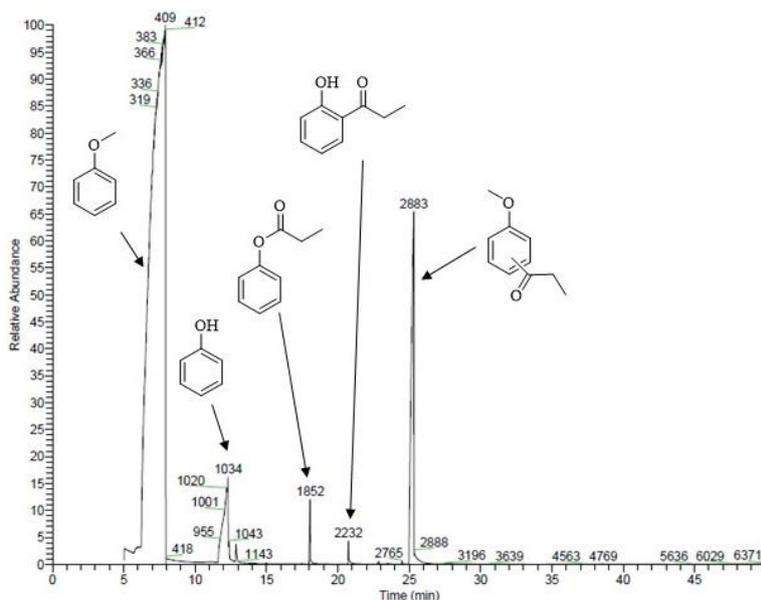


Figure 112 : chromatogramme CPG du mélange réactionnel issu de la réaction à 423 K avec une zéolithe H-BEA et l'acide propanoïque

- 3 ortho et para :

MS (EI, 70 eV) : 164 (14) [M⁺], 135 (100), 107 (14), 92 (8), 77 (14).

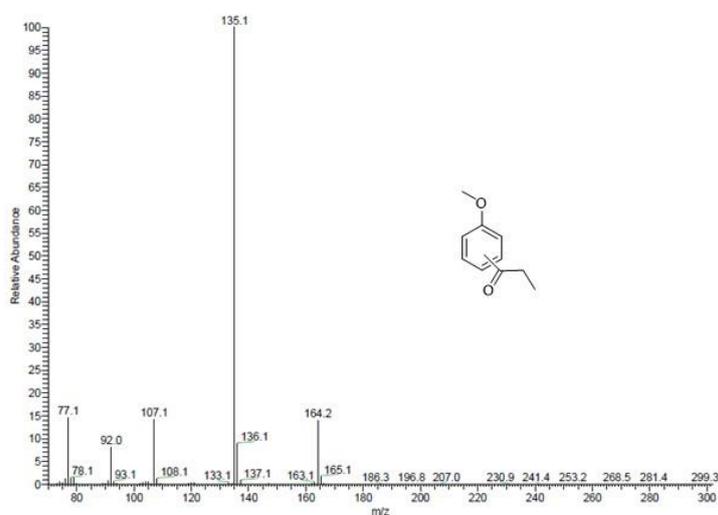


Figure 113 : spectre de masse des produits d'acylation 3

Annexe 1 Partie Expérimentale

4-méthoxypropiophénone (**3 para**) ^1H RMN (CDCl_3 , 300 MHz Bruker) :³⁶⁰ δ 7,94 (br d, 2H, $J = 9,0$ Hz), 6,92 (br d, 2H, $J = 9,0$ Hz), 3,86 (s, 3H), 2,94 (q, 2H, $J = 14,4$ Hz, 7,3 Hz), 1,21 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz).

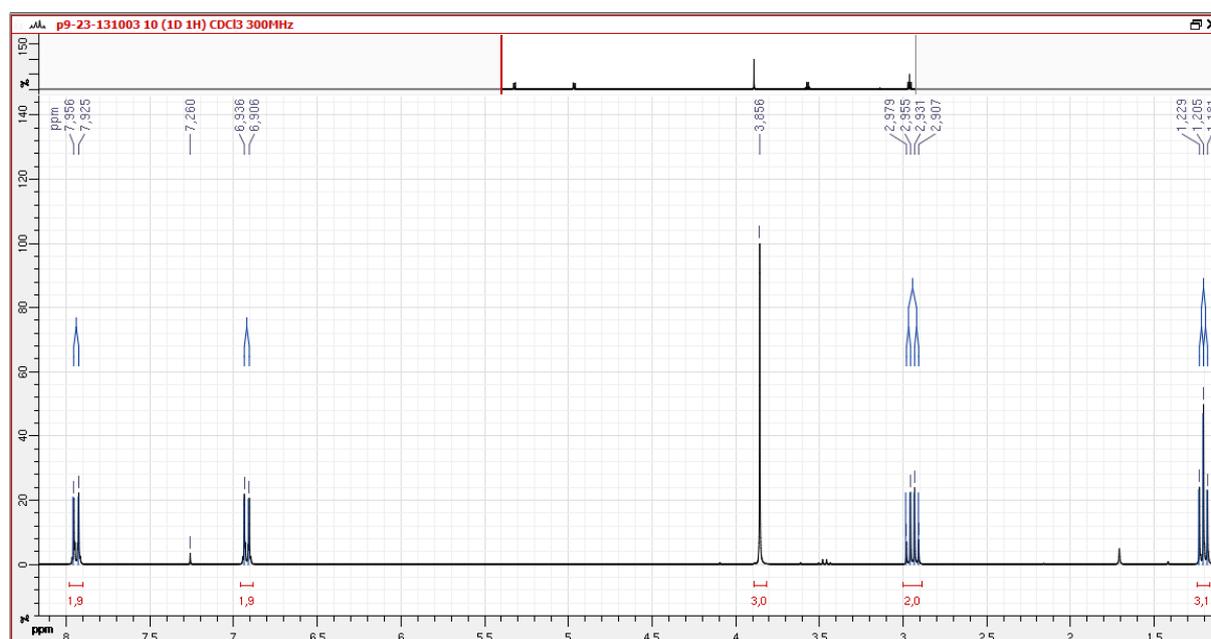


Figure 114 : spectre RMN ^1H du produit d'acylation para **3**

• **4** :

MS (EI, 70 eV) : 150 (33) [M^+], 121 (100), 93 (19), 77 (2).

4 para ^1H RMN :³⁶¹ δ 1,19 (t, 3H, $J = 7,32$ Hz), 2,93 (q, 2H, $J = 7,32$ Hz), 6,88 (d, 2H, $J = 8,98$ Hz), 7,86 (d, 2H, $J = 8,97$ Hz), 9,63 (s, 1H). **(Données issues de la publication citée)**

³⁶⁰ a) J. Ross, J. Xiao, *Green Chem.* 4 (2002) 129-133 ; b) M. L. N. Rao, V. Venkatesh, D. Banerjee, *Tetrahedron* 63 (2007) 12917-12926 ; c) J. Ruan, X. Li, O. Saidi, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2424-2425

³⁶¹ G. K. S. Prakash, C. Panja, T. Mathew, G. A. Olah, *Catal. Letters* 114 (2007) 24-29

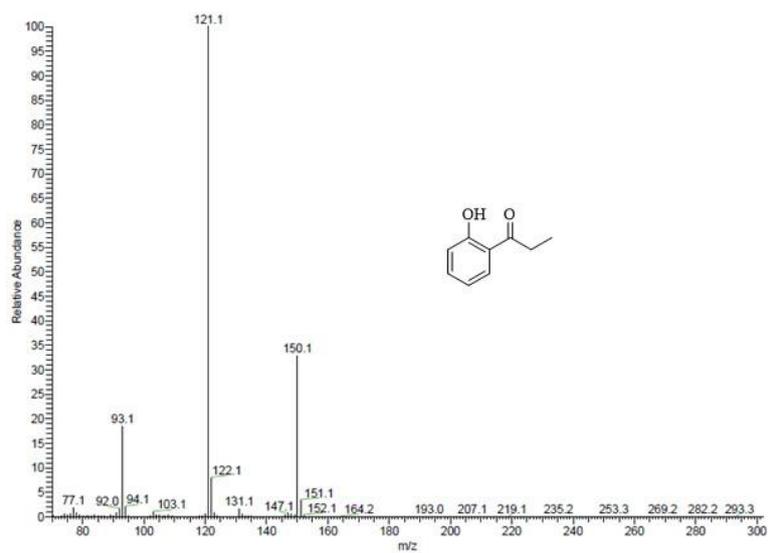


Figure 115 : spectre de masse de 4 ortho

• 5 :

MS (EI, 70 eV): 150 (24) [M⁺], 94 (100), 77 (4).

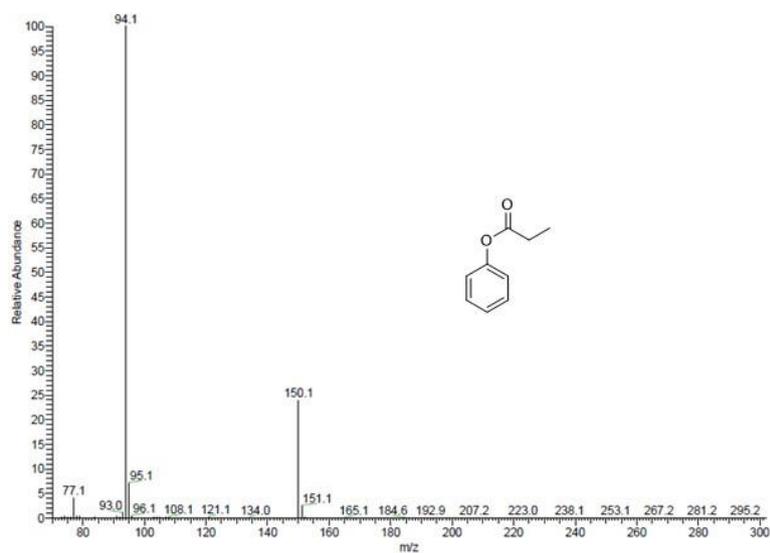


Figure 116 : spectre de masse de l'ester 5

Annexe 1
Partie Expérimentale

5 ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) :³⁶² $\delta = 7,38$ (m, 2H), 7,23 (m, 1H), 7,09 (m, 2H), 2,60 (q, J = 7,6 Hz, 2H), 1,27 (t, J = 7,6 Hz, 3H). (Données issues de la publication citée)

- Anisole :

MS (EI, 70 eV): 108 (100) [M^+], 93 (10), 86 (19), 84 (32), 78 (52).

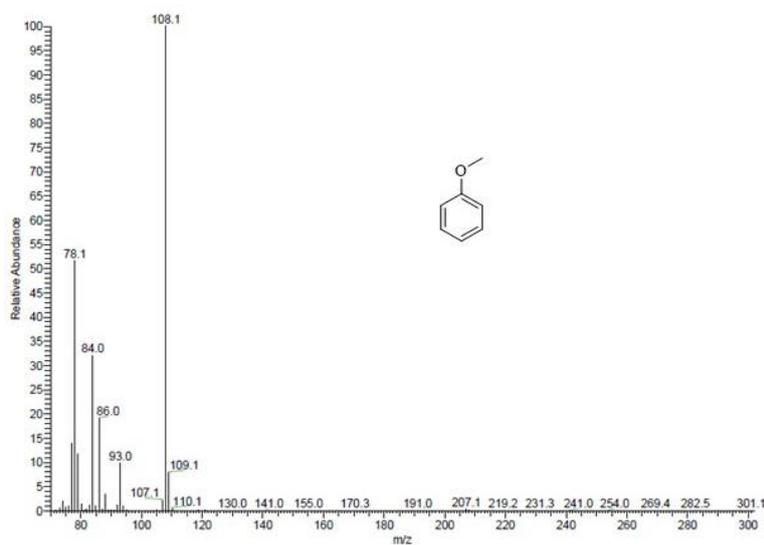


Figure 117 : spectre de masse de l'anisole

- Phénol :

MS (EI, 70 eV): 94 (100) [M^+], 74 (1).

³⁶² S. Bell, B. Wüstenberg, S. Kaiser, F. Menges, T. Netscher, A. Pfaltz, *Science* 311 (2006) 642-644

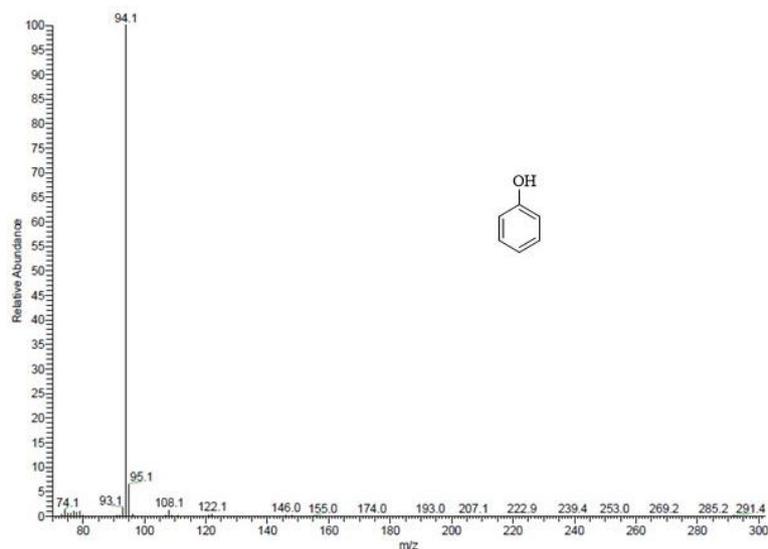


Figure 118 : spectre de masse du phénol

A1- 3- 2- 2- Anisole et acide heptanoïque

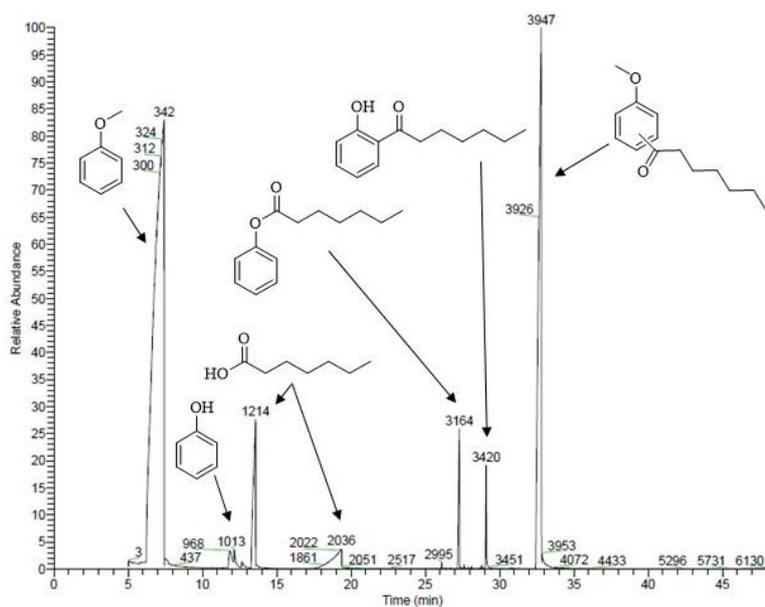


Figure 119 : chromatogramme CPG du mélange réactionnel issu de la réaction à 423 K avec une zéolithe H-BEA et l'acide heptanoïque

- 3 ortho et para :

MS (EI, 70 eV): 220 (4) [M^+], 150 (72), 135 (100), 107 (10), 92 (6), 77 (9).

Annexe 1
Partie Expérimentale

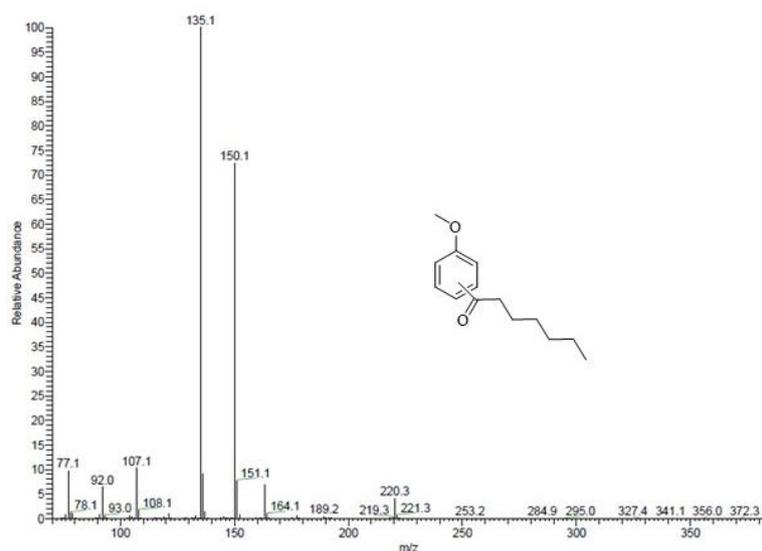
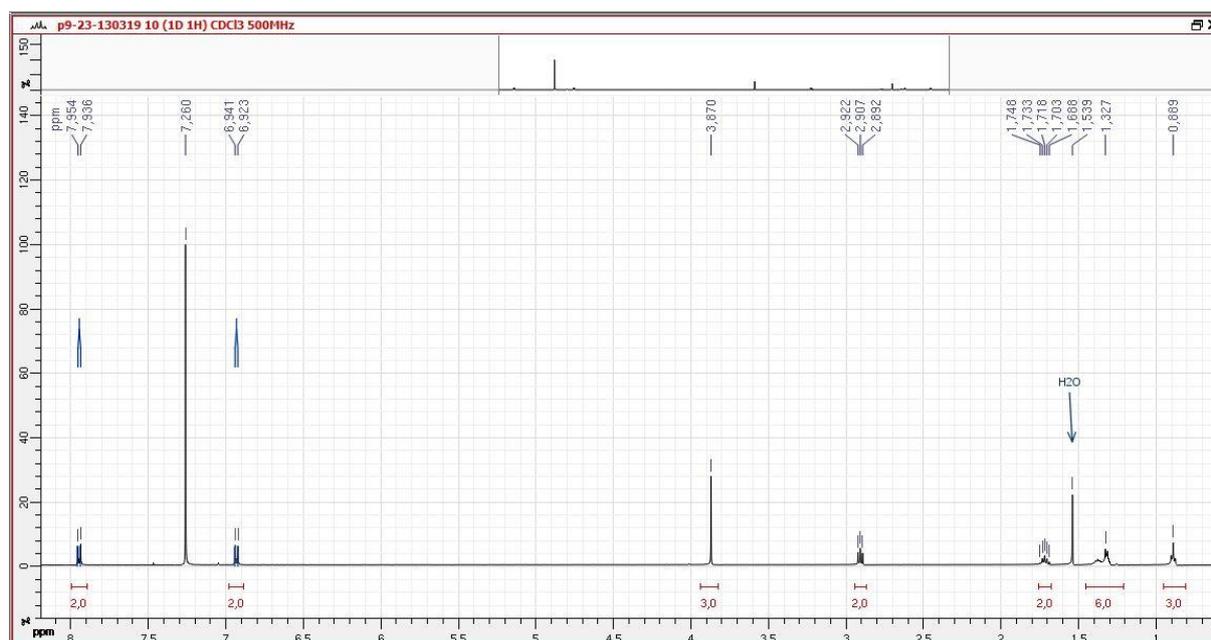


Figure 120 : spectre de masse des produits d'acylation 3

3 para ¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz Bruker) :³⁶³ δ 7,93 (br d, 2H, *J* = 9,0 Hz), 6,91 (br d, 2H, *J* = 9,0 Hz), 3,87 (s, 3H), 2,89 (t, 2H, *J* = 14,4 Hz, 7,5 Hz), 1,69-1,75 (m, 2H), 1,28-1,37 (m, 6H), 0,86-0,88 (m, 3H).



³⁶³ J. Ruan, O. Saidi, J. A. Iggo, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 10510-10511

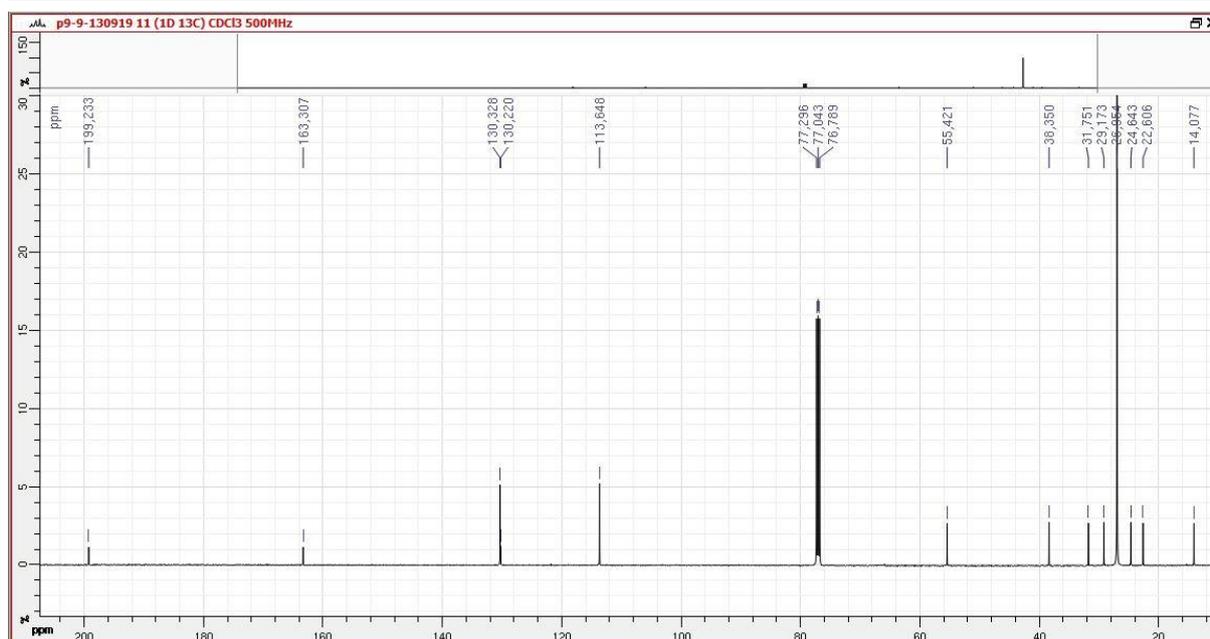


Figure 121 : spectres RMN ^1H et ^{13}C du produit d'acylation **3** para

• **4** :

MS (EI, 70 eV) : 206 (9) [M^+], 188 (6), 173 (2), 159 (5), 149 (12), 136 (32), 121 (100), 103 (3), 93 (9), 77 (1).

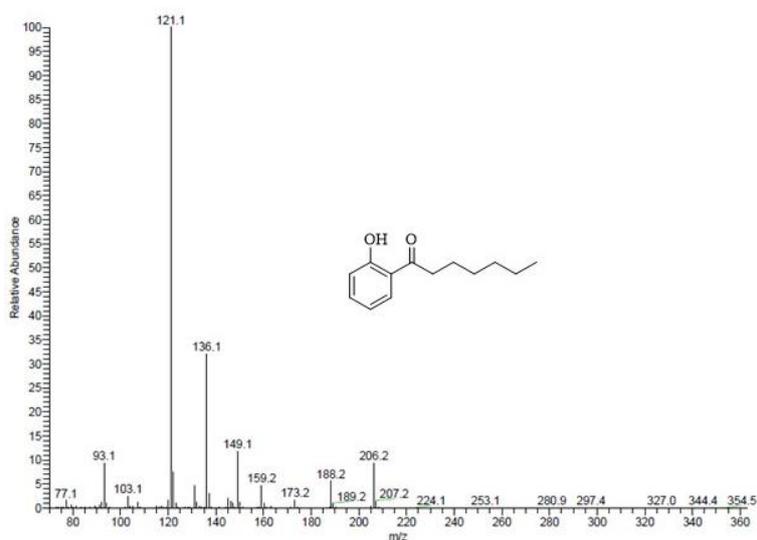


Figure 122 : spectre de masse de **4** ortho

4 ortho ^1H RMN :³⁶⁴ δ 12,40 (s, 1H), 7,76 (br d, 1H, $J = 8$ Hz), 7,47 (br t, 1H, $J = 8$ Hz), 6,99 (br d, 1H, $J = 8$ Hz), 6,89 (br t, 1H, $J = 8$ Hz), 2,99 (t, 2H, $J = 7,3$ Hz), 1,75 (m, 2H), 1,25-1,50 (m, 6H), 0,90 (t, 3H, $J = 6,9$ Hz). (**Données issues de la publication citée**)

4 para ^1H RMN :³⁶⁵ δ 7,89 (2H, d, $J = 8,97$ Hz), 6,89 (2H, d, $J = 8,97$ Hz), 2,90 (2H, t, $J_{AB} = 7,51$ Hz, $J_{AB} = 7,32$ Hz), 1,70 (4H, qt), 1,28 (6H, m), 0,86 (3H, t, $J = 7,14$ Hz). (**Données issues de la publication citée**)

• **5** :

MS (EI, 70 eV) : 206 (24) [M^+], 113 (84), 94 (100), 85 (36), 77 (7).

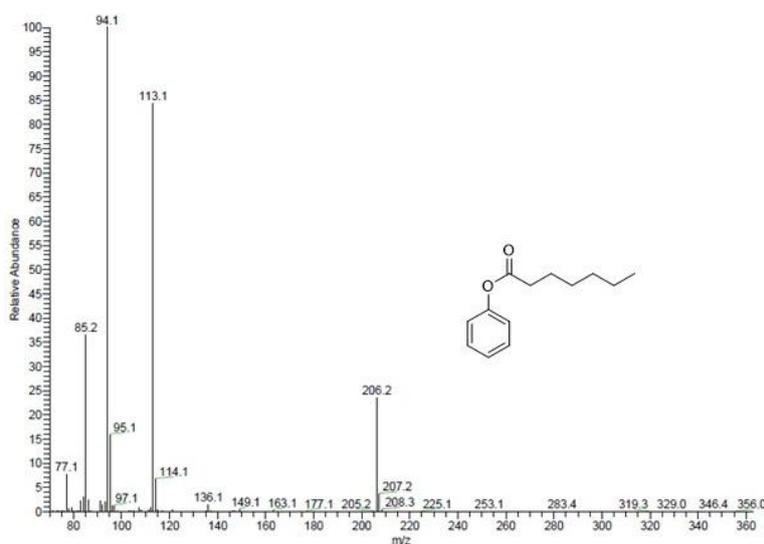


Figure 123 : spectre de masse de l'ester 5

5 ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) :³⁶⁶ δ 7,44-7,10 (m, 10 H), 2,6 (br s, 1 H), 1,95- 1,30 (m, 14 H), 0,96 (t, 6 H, $J = 6,6$ Hz). (**Données issues de la publication citée**)

A1- 3- 3- Détails des calculs à partir des bruts réactionnels

³⁶⁴ M. Imai, M. Tanaka, S. Nagumo, N. Kawahara, H. Suemune, *J. Org. Chem.* 72 (2007) 6053-6056

³⁶⁵ R. K. Lota, M. S. Olusanjo, S. Dhanani, C. P. Owen, S. Ahmed, *J. Steroid Biochemistry Molecular Biology* 111 (2008) 128-137

³⁶⁶ J. M. Concellón, M. Huerta, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 4714-4719

Avec δ le déplacement chimique d'un signal RMN ^1H et $x = \frac{\delta_{3o}}{3} + \frac{\delta_{3p}}{2} + \delta_{4o} + \frac{\delta_{4p}}{2} + \frac{\delta_5}{2}$

$$\chi(\text{acide}) = \frac{x}{x + \frac{\delta_2}{2}} * 100$$

Équation 14 : équation de conversion du réactif limitant

$$S(\text{produit}) = \frac{\delta_{\text{produit}}}{\text{nombre H}^+ \text{ intégrés}} * 100$$

Équation 15 : Equation de sélectivité

A1- 3- 3- 1- Acide heptanoïque

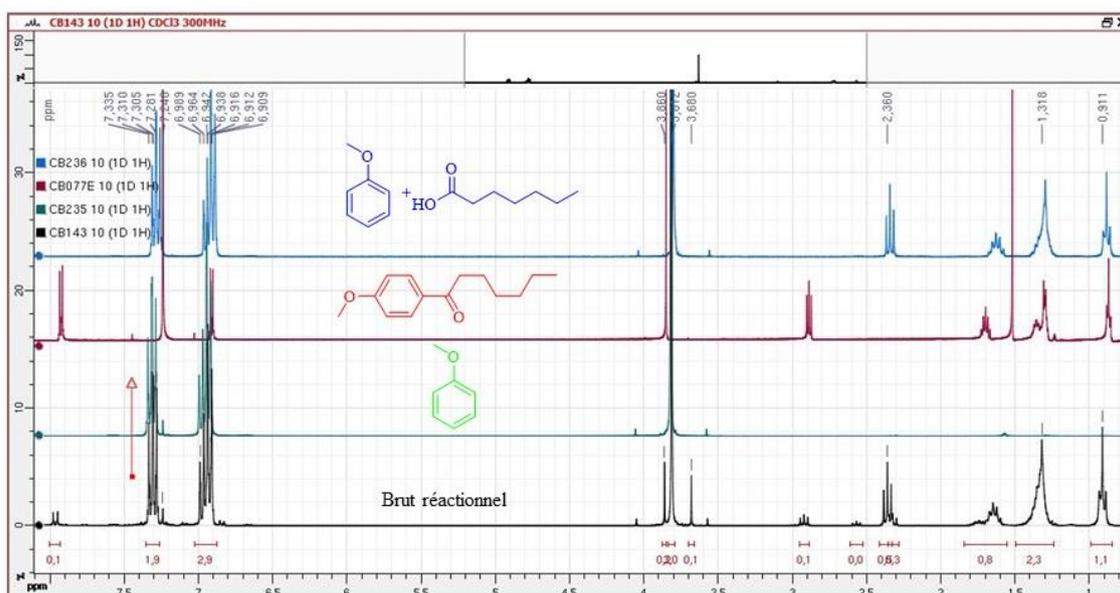


Figure 124 : spectres RMN ^1H identification des signaux

Annexe 1
Partie Expérimentale

Tableau 36 : identification des signaux RMN 1H

Molécule	δ 1H RMN	Multiplicité	Nombre relatif H ⁺
2	2,31	t	2
3o	3,63	s	3
3p	7,90-7,93	br d	2
4o	7,76	br d	1
4p	7,89	br d	2
5	2,49-2,54	t	2

A1- 3- 3- 2- Acide propanoïque

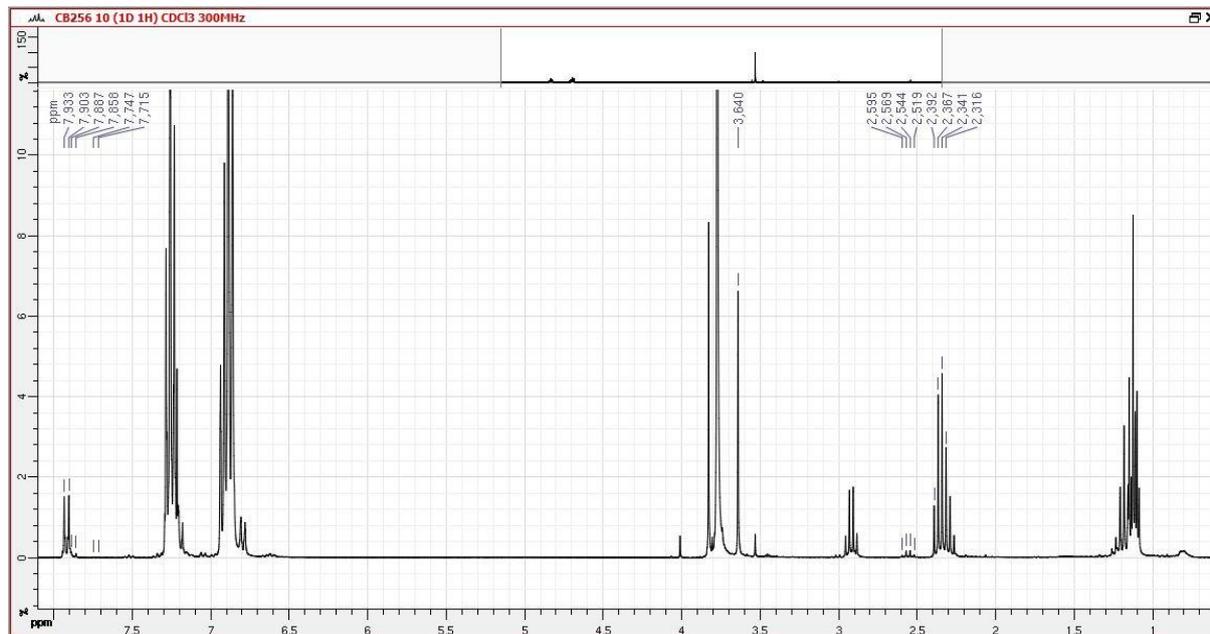
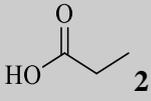
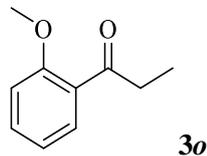
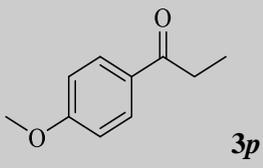
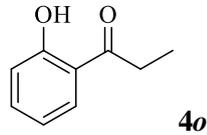
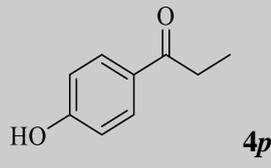
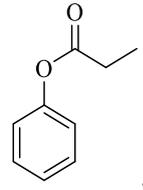


Figure 125 : ^1H RMN d'un brut réactionnel

Tableau 37 : identification des signaux RMN 1H

Molécule	δ 1H RMN	Multiplicité	Nombre relatif H ⁺
 2	2,33-2,39	q	2
 3o	3,64	s	3
 3p	7,90-7,93	br d	2
 4o	7,72-7,75	br d	1
 4p	7,86-7,89	br d	2
 5	2,52-2,60	q	2

A1- 4- Réarrangement d'un acétal : mesure indirecte de l'acidité du solide

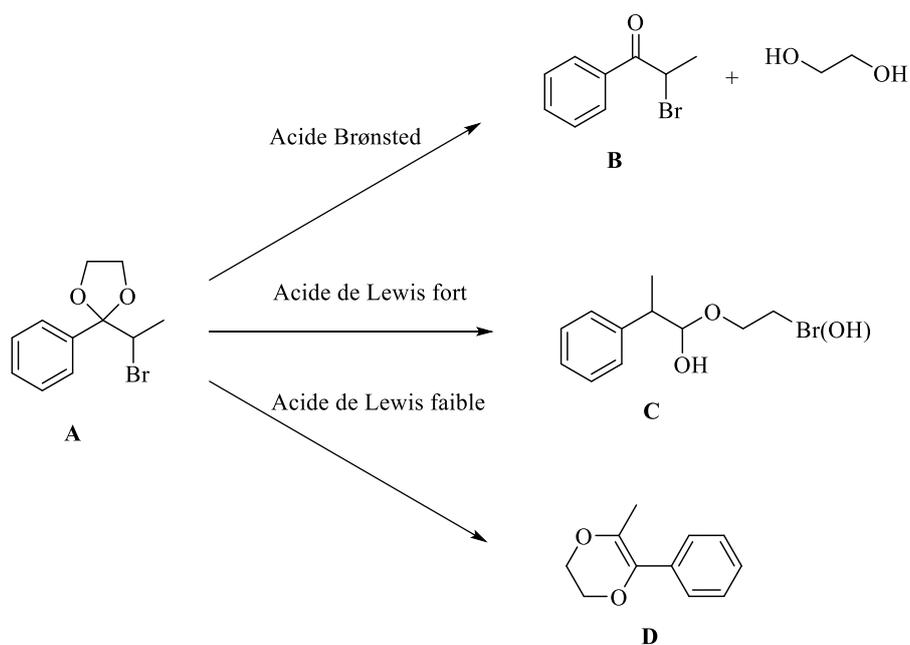


Figure 126 : réarrangement d'un acétal

Nos différentes analyses CPG ont été réalisées sur une colonne HP-5MS 5% phénylméthylpolysiloxane (Agilent 19091S-433E) (30 m x 250 µm x 0,25 µm), avec le programme en température : 353 K pendant 5 min, suivi d'une rampe de 10 K / min et finalement 573 K pendant 5 min.

A1- 4- 1- Mécanismes réactionnels

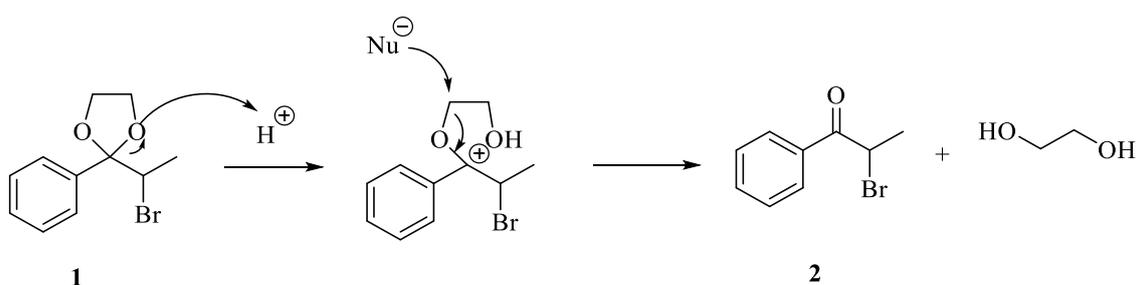


Figure 127 : réactivité d'un acide de Brønsted sur l'acétal **1**

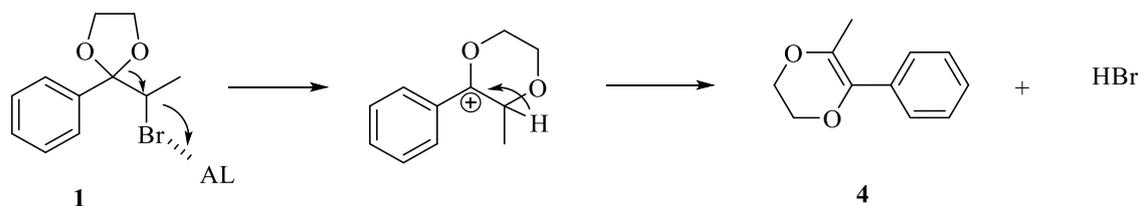


Figure 128 : réactivité d'un acide de Lewis faible sur l'acétal **1**

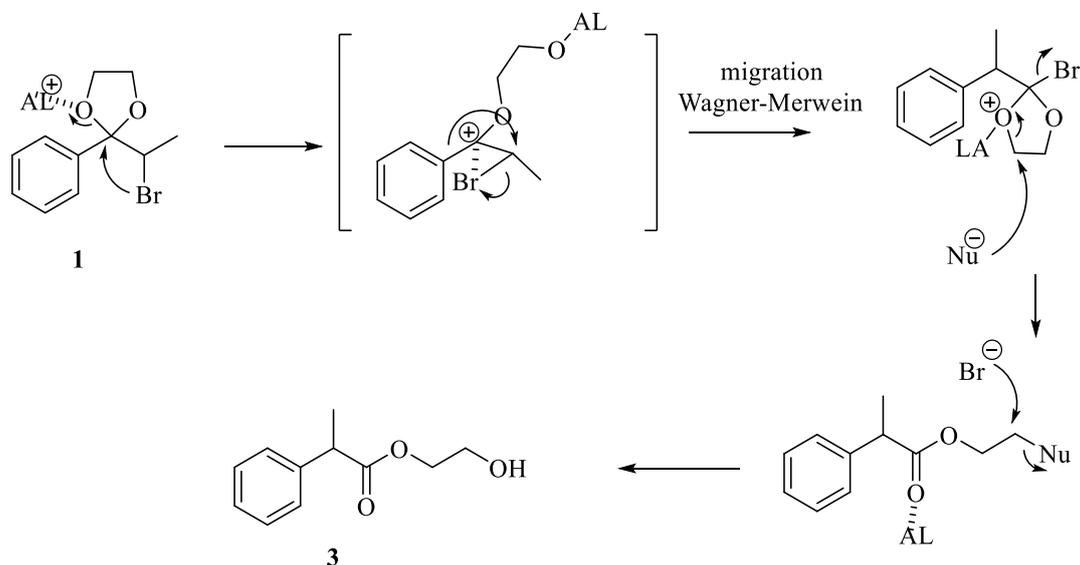


Figure 129 : réactivité d'un acide de Lewis fort sur l'acétal **1**

A1- 4- 2- Identification des produits (RMN, GC-MS)

Identification par CPG-MS :

Conditions en température : 323 K pendant 10 min, rampe en température 8 K / min jusqu'à 573 K, puis 573 K pendant 10 min, sur une colonne HP5-MS (30 m x 0.25 mm x 0.1 μ m) suivie d'un détecteur de masse TSQ Quantum (Thermo scientific). La source d'ionisation électronique, à 70 eV, est utilisée dans cet appareil.

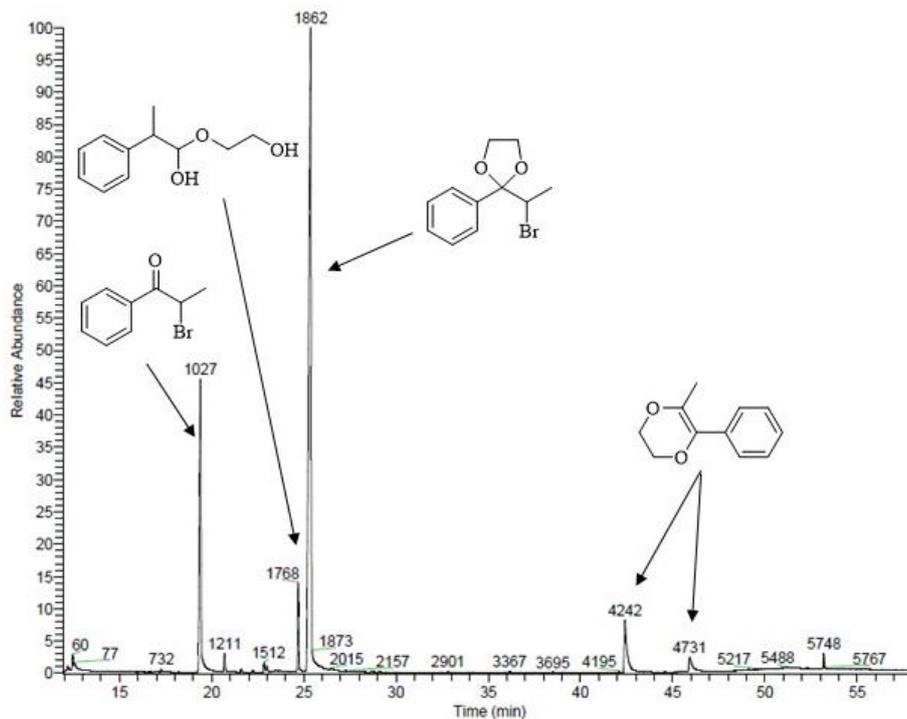


Figure 130 : chromatogramme CPG du mélange réactionnel issu de la réaction à 448 K avec la zéolithe Ag-ZSM-5

• 1 :²⁵⁰

RMN ¹H CDCl₃ (300 MHz) : δ 1,59 (d, 3 H), 3,82-3,93 (m, 2H), 4,13-4,21 (m, 2 H), 4,38 (q, 1 H), 7,32-7,52 (m, 5 H).

MS (EI, 70 eV) : 256 (7) [M⁺], 150 (9), 105 (9), 77 (8).

Annexe 1
Partie Expérimentale

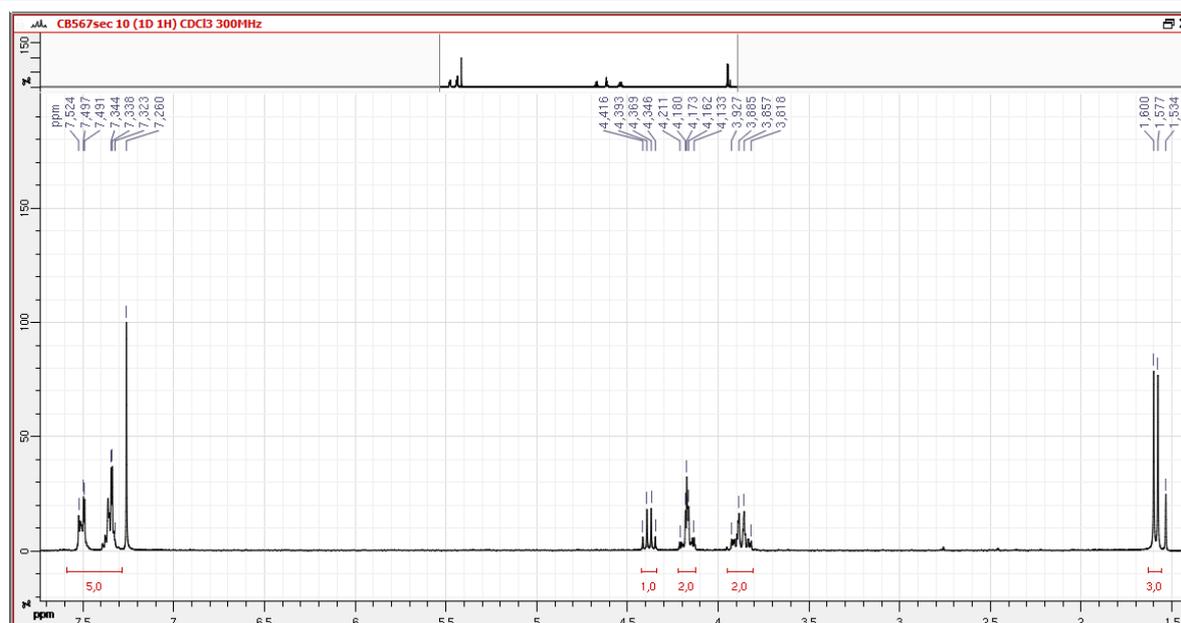


Figure 131 : spectre RMN ^1H de **1**

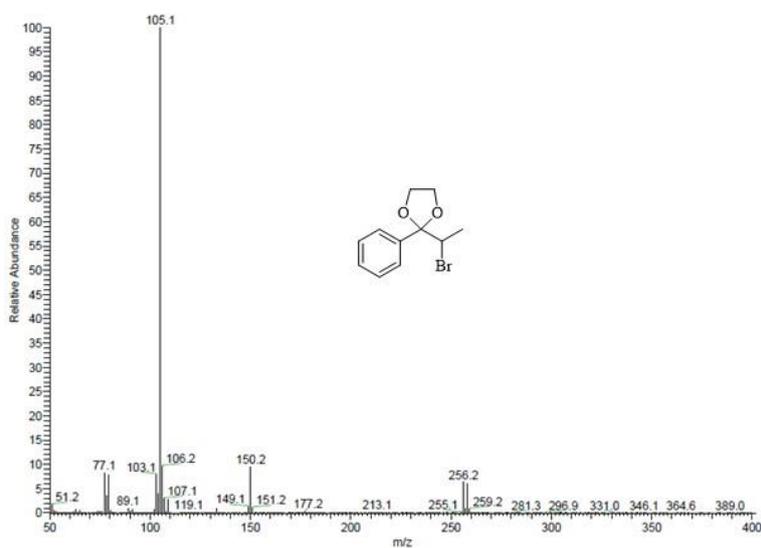


Figure 132 : spectre de masse de **1**

- 2-bromopropiophénone **2** :³⁶⁷

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8,03 (m, 2 H), 7,47-7,62 (m, 3 H), 5,29 (q, 1 H), 1,91 (d, 3 H).

MS (EI, 70 eV): 212 (2) [M^+], 105 (100), 77 (30).

³⁶⁷ D. D. Tanner, J. J. Chen, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 3842-3846

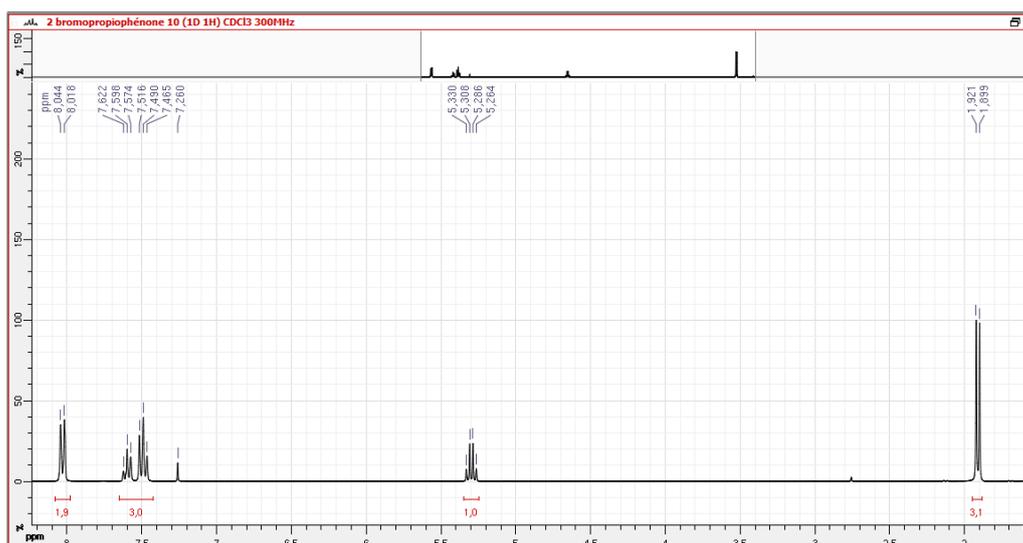


Figure 133 : spectre RMN ^1H de 2

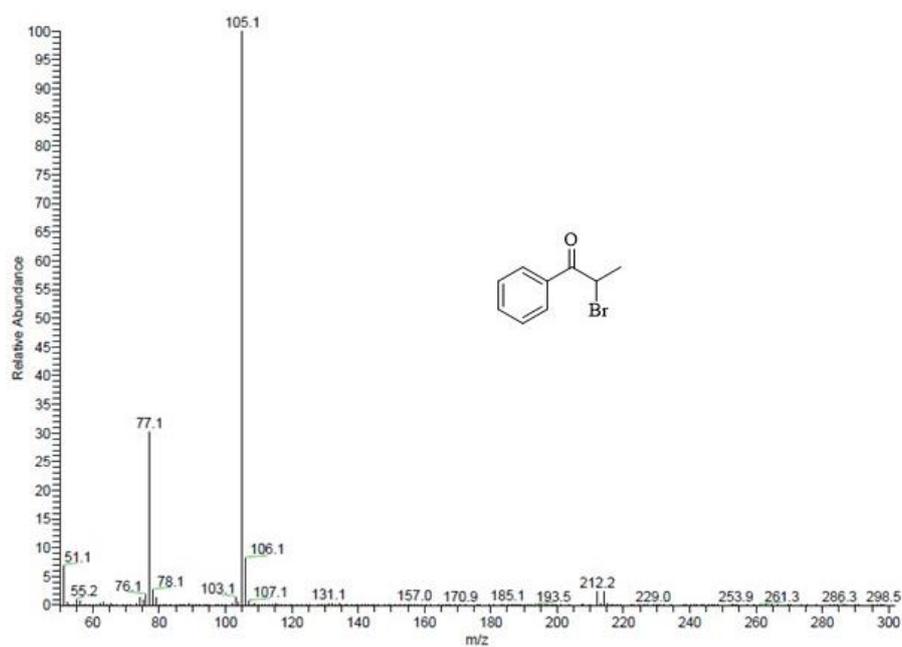


Figure 134 : spectre de masse de 2

• 3 :³⁶⁸

MS (EI, 70 eV): 194 (0) [M^+], 149 (100), 105 (59), 77 (16).

³⁶⁸ C. Kuhakarn, W. Panchana, S. Chiampanichayakula, N. Samakkanada, M. Pohmakotra, V. Reutrakula, T. Jaipetch, *Synthesis* 6 (2009) 929-934

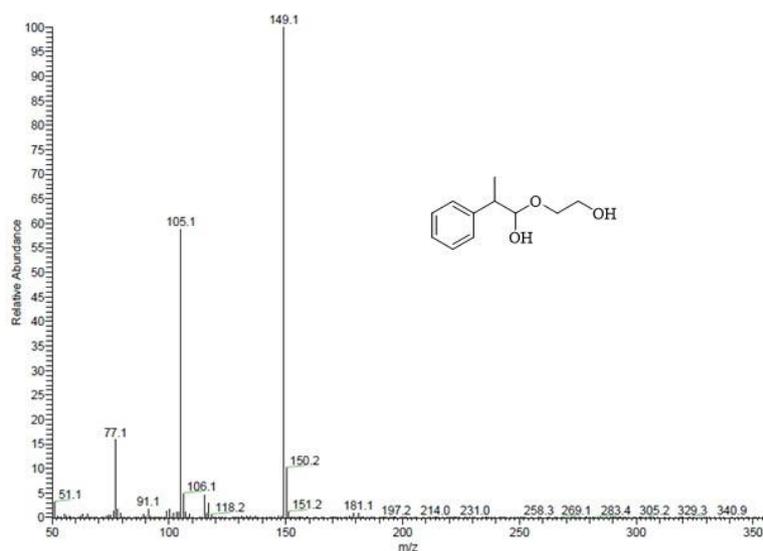


Figure 135 : spectre de masse de 3

• 4 :

MS (EI, 70 eV): 176 (9) [M⁺], 132 (63), 105 (100), 77 (8).

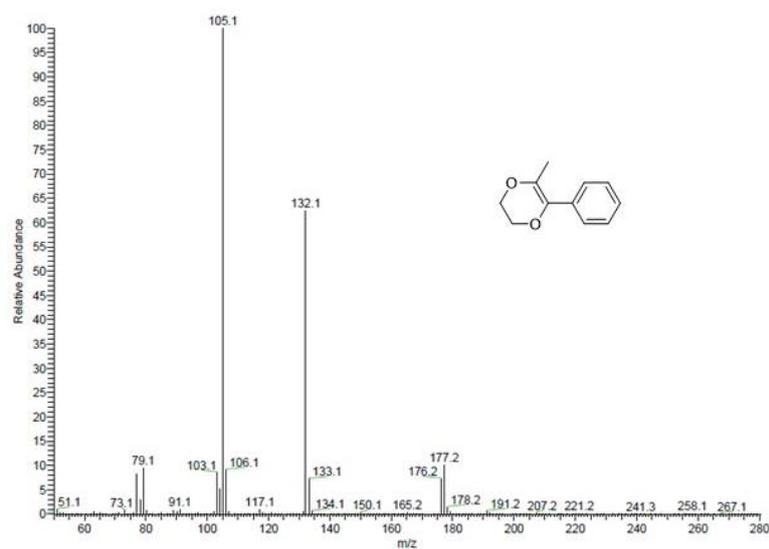


Figure 136 : spectre de masse de 4

A1- 4- 3- Détail des calculs

Les différents calculs réalisés à partir des chromatogrammes ont été possibles après détermination des différents facteurs de réponse par étalonnage.

Le solvant (1,3-dichlorobenzène) de réaction est considéré ici comme étalon interne :

$$Cr_{1/EID} = 3,1472$$

$$Cr_{2/EID} = 3,1726$$

$$Cr_{3/EID} : 2,3342$$

Une fois que les quantités de matières ($Q_{Analyte}$ en moles) ont pu être établies grâce aux données précédentes, les calculs de conversion et de sélectivité sont réalisés comme suit :

$$\chi(A) = \frac{n_2(t) + n_3(t) + n_4(t)}{n_1(t) + n_2(t) + n_3(t) + n_4(t)}$$

Équation 16

$$S(\text{Analyte}) = \frac{n_{Analyte}(t)}{n_2(t) + n_3(t) + n_4(t)}$$

Équation 17

Annexe 2

**Stratégies de synthèse
et caractérisation des
zéolithes**

A2- 1- La bagasse de canne à sucre (au Brésil)

A2- 1- 1- Traitements

La bagasse de canne à sucre provient de Rio de Janeiro, d'un lot datant de février 2008. Elle a été séchée pendant deux jours à température ambiante, au sol, puis les particules ont été tamisées et seules celles entre 20 et 80 mesh ont été récupérées.

Lavage à l'eau distillée :

20 g de bagasse ont été lavés à 323 K à l'eau distillée (400 mL) pendant 20 min puis filtrés sur Büchner. Cette procédure a été répétée huit fois afin d'éliminer les matières extractibles présentes dans la bagasse de canne à sucre.

Hydrolyse acide :

1 g de bagasse a été traité avec 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentrations variant de 10^{-3} à 1 M. Les mélanges ont été chauffés à reflux pendant 30 ou 60 min. Le résidu a été récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH de 7. Les fibres ont été séchées à 378 K jusqu'à ce que leur masse soit constante. Finalement, elles sont neutralisées à l'aide d'une résine cationique de pH neutre (amberlite IRA 120) puis lyophilisées. Les échantillons solides obtenus après les prétraitements ont été testés par TG/DTG et les échantillons liquides ont été analysés et quantifiés par LC-MS/MS. Tous les échantillons solides, traités ou non, ont été séchés dans une étuve et les quantifications ont été effectuées à poids constant.

Hydrolyse basique :

L'hydrolyse basique a été réalisée sur 1 g de bagasse de canne à sucre avec une solution d'hydroxyde de sodium (20 mL) à des concentrations variant de 10^{-3} à 1 M. Le mélange a été porté à reflux pendant 30 ou 60 min. Suivant la même procédure qu'en condition acide, les fibres sont neutralisées à la résine anionique (Amberlite IRA-410).

A2- 1- 2- Techniques d'analyses

Le système de LC utilisé dans notre étude est connecté à un API 2000 ESI MS/MS, spectromètre de masse triple quadripôle (Applied Biosystems, Foster City, USA) équipé d'une source de pulvérisation en ions positifs « Turbo Ion ». La détection est réalisée en mode MRM. Le spectromètre a été « étalonné » avec l'intensité maximale des adduits ioniques d'ammonium $[M^+ NH_4]^+$: tension de pulvérisation 5500V, température de la source 400°C, pression du gaz d'analyse 18 psi, pression du gaz de collision 8 psi, pressions des gaz de nébulisation et de chauffage 40 et 45 psi, respectivement. Le potentiel de désagrégation, le potentiel d'entrée, le potentiel de collision de sortie de la cellule et l'énergie de collision ont été optimisés pour chaque élément analysé. Les différentes analyses en phase liquide réalisées dans ce travail ont été effectuées à l'Institut de Chimie de l'Université Fédérale de Rio de Janeiro. Pour cela les extraits analysés, préalablement neutralisés sur de la résine (cationique et anionique) puis lyophilisés, ont été analysés en utilisant une machine Agilent 1200 Series LC system (Agilent, Waldbronn, Germany) comprenant une pompe quaternaire, un passeur automatique d'échantillons et un compartiment de chauffage de colonne. Deux colonnes distinctes de chromatographie liquide ont ici été utilisées :

- La première est de type Zorbax - NH₂ (150 m x 4,6 mm, 5 µm) à 40°C en conditions isocratiques (MeCN:H₂O 85:15, v/v; 1,5 mL/min, Split 1/5). La quantification de monosaccharides libres a été effectuée sur une plage de concentration de 0,5 à 5,0 mg/ml. Pour calibrer cette analyse, des sucres solvatés dans le mélange eau : acétonitrile (15 : 85, v/v, 1% NH₄OH) de référence ont été analysés par ESI(-)-MS/MS pour identifier chaque rapport charge/masse (m/z) de l'élément étudié (Figure 137). Dans leur forme générale, les ions majoritaires identifiés $[M-H]^+$ sont : 149/89 $[M-H]^+$ pour le D-xylose, 179/89 $[M-H]^+$ pour le D-glucose et le D-fructose, 341/59 $[M-H]^+$ pour le saccharose, et 163/59 $[M-H]^+$ pour le L-rhamnose qui sert d'étalon interne.

- La seconde est de type Zorbax SB-C18 (2,1 mm x 150 mm, 3,5 µm) et elle est connectée à une colonne de garde Zorbax C18 (2,0 mm x 12,5 mm, 5 µm), toutes deux sont maintenues à 37°C. La phase mobile est composée de formate d'ammonium (10 mM) : acétonitrile : méthanol (60:20:20, % v/v) qui passe en mode isocratique d'élution avec un flux de 260 µL/min et des temps d'acquisition de 8 min (volume d'injection 5 µL).

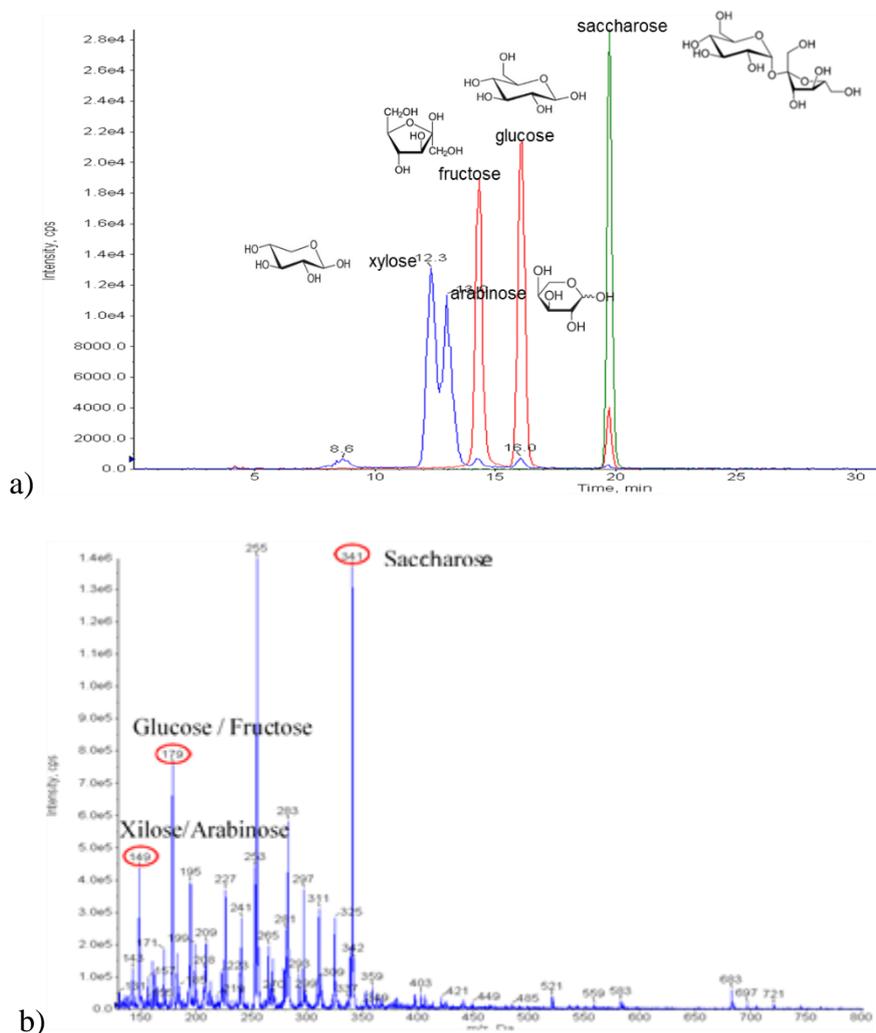


Figure 137 : analyse LC-MS d'un échantillon de référence a) détection par LC puis b) spectre de fragmentation ESI(-)

A2- 2- Les zéolithes BEA (IS2M, UHA, Mulhouse)

Synthèse de BEA microcristalline (MC):

La préparation de ces zéolithes a été réalisée en milieu fluoré, en suivant la procédure décrite par Cambor *et al.*³⁶⁹ Le mélange a été préparé par hydrolyse de TEOS (98 wt%, Aldrich) dans une solution aqueuse de TEAOH (35 wt% en solution, Aldrich). Puis une solution de TEAOH dans laquelle est mélangée l'aluminium métallique (99.95%, Aldrich) est ajoutée et le mélange est agité jusqu'à complète évaporation de l'éthanol formé lors de l'hydrolyse du

³⁶⁹ M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.* 9 (1998) 2137-2145

TEOS. Pour finir, l'acide fluorhydrique (40 wt% dans l'eau) est ajouté. Le gel obtenu possède la composition moléculaire suivante : 0,573 HF : 0,226 (TEA)₂O : 0,016 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 7,03 H₂O, puis il subit un traitement hydrothermal à 443 K pendant 14 jours dans un autoclave en téflon. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi à température ambiante. Le pH du mélange récupéré est autour de 8-9,5, le produit est filtré et bien lavé à l'eau distillée. L'échantillon est finalement calciné sous air à 823 K pendant 5 h avec une rampe en température de 1 K / minute afin de retirer l'agent structurant organique.

Synthèse de BEA nanocristalline (NC):

La préparation de ces zéolithes a déjà été décrite dans un travail antérieur du groupe mulhousien.³⁷⁰ Le gel précurseur en solution avec la composition molaire suivante : 0,014 Na₂O : 0,18 (TEA)₂O : 0,020 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 11,80 H₂O est traité par voie hydrothermale à 368 K pendant 9 jours dans un réacteur en polypropylène. Les réactifs utilisés sont les suivants : isopropoxide d'aluminium (98 wt%, Aldrich), TEOH (35 wt% en solution aqueuse, Aldrich), hydroxyde de sodium (99,99 wt%, Riedel de Haën) et une poudre de silice résultante de la lyophilisation de silice colloïdale (Ludox AS-40, Aldrich). Le mélange récupéré après synthèse est purifié par plusieurs cycles de centrifugation dans l'eau distillée, de 20000 rpm pendant 30 min. La suspension colloïdale de BEA obtenue est séchée par lyophilisation. De manière à retirer l'agent structurant occultant les pores de cette zéolithe, le solide récupéré est calciné sous air à 823 K pendant 5 h avec une rampe en température de 1°C/minute.

Synthèse de BEA nano-éponge (NS):

Ces zéolithes ont été synthétisées grâce à l'utilisation d'un surfactant poly-quaternaire ammonium appelé N_{4-phe} et synthétisé suivant la procédure décrite.³⁷¹ La procédure consiste en un mélange d'éthanol (99,9%), d'hydroxyde de sodium (99,99 wt%, Riedel de Haën), d'aluminate de sodium (56,7 wt% d'Al₂O₃ et 39,5 wt% de Na₂O) et de TEOS (98 wt%, Aldrich) afin d'obtenir un gel de composition molaire suivante : 0,22 Na₂O : 0,05 N_{4-phe} : 0,025 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 4 (ET)₂O : 71 H₂O. Le gel est agité à 333 K pendant 6 h puis transféré dans un autoclave en téflon et chauffé à 413 K pendant 4 jours dans des conditions d'agitation à 60 rpm. Après cristallisation, la zéolithe est filtrée, lavée à l'eau distillée puis séchée à 393 K. Le solide

³⁷⁰ N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, J. Patarin, D. Faye, *Micropor. Mesopor. Mater.* 166 (2013) 79-85

³⁷¹ a) K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R. J. Messinger, B. F. Chmelka, R. Ryoo, *Science* 333 (2011) 328-332 ; b) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* 461 (2009) 246-249 c) K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 4169-4177

récupéré est finalement calciné sous air à 873 K pendant 4 h de façon à retirer l'agent structurant.

Echange ionique :

Les trois zéolithes calcinées sont échangées deux fois avec une solution aqueuse 1M de NH_4NO_3 , avec un ratio liquide / solide de : 20 mL/g, à 353 K pendant 1h puis calcinées à 823 K pendant 5 h dans un four statique, afin d'obtenir leur forme protonée.

Caractérisations de ces trois zéolithes :

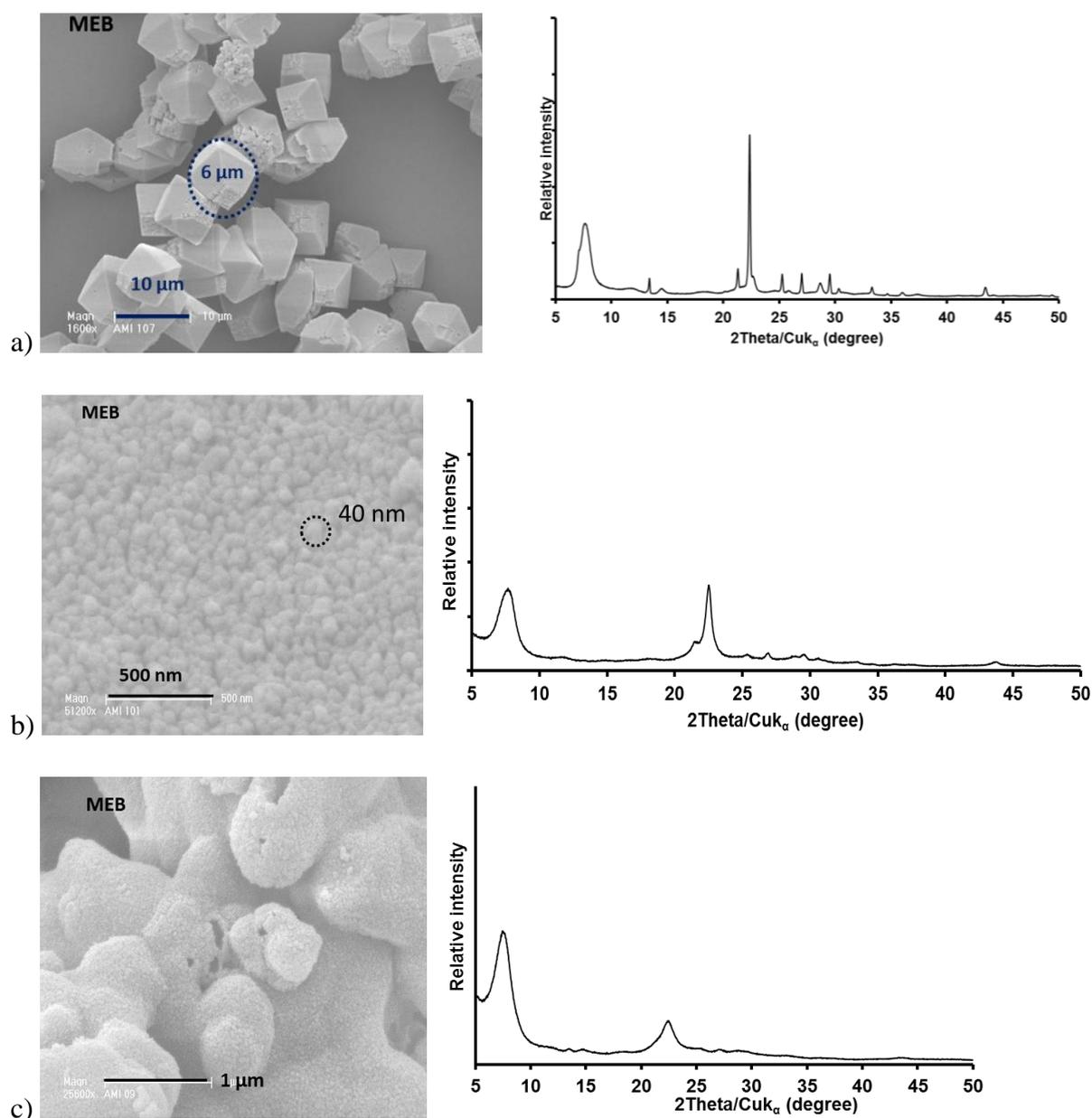


Figure 138 : images MEB et spectres DRX de a) BEA_MC b) BEA_NC et c) BEA_NE

A2- 3- Résultats complémentaires LC-MS par ESI(-)

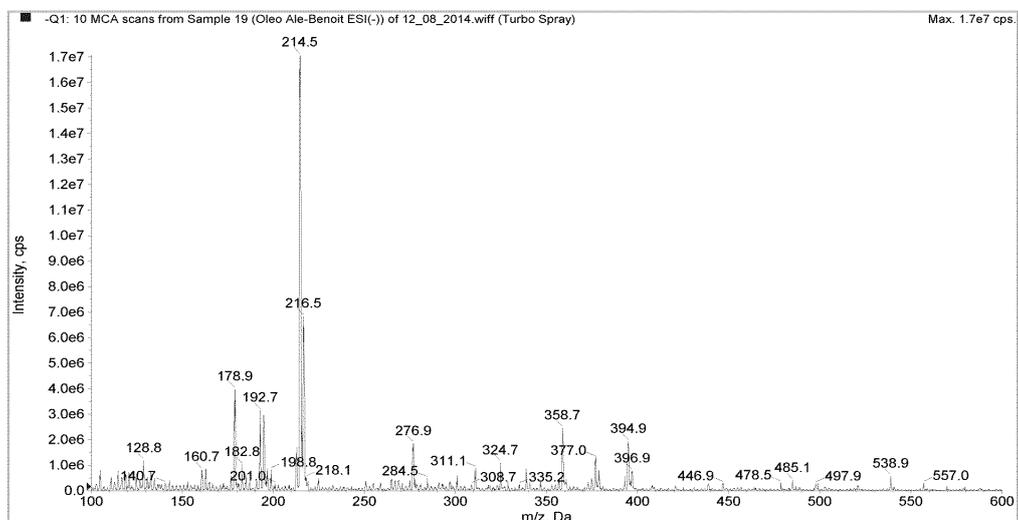
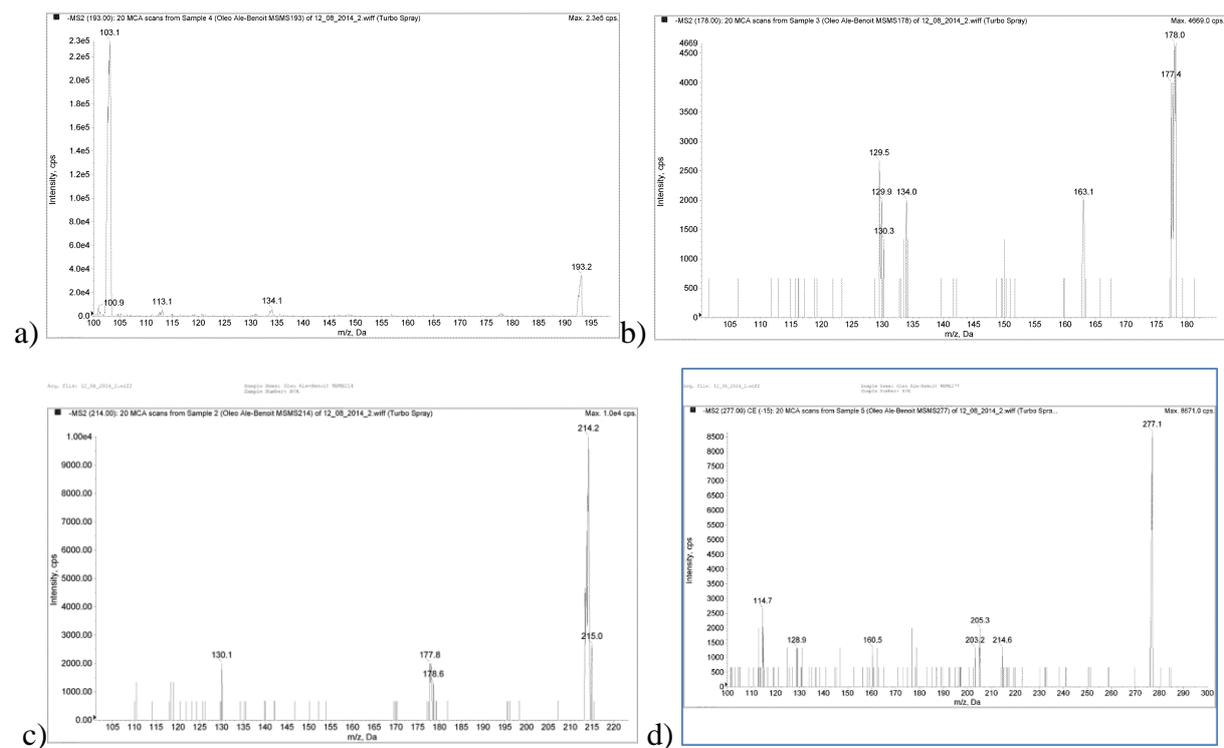


Figure 139 : spectre ESI(-) de l'hydrolysate issu du traitement de 300mg de bagasse alcalin à 0,1M



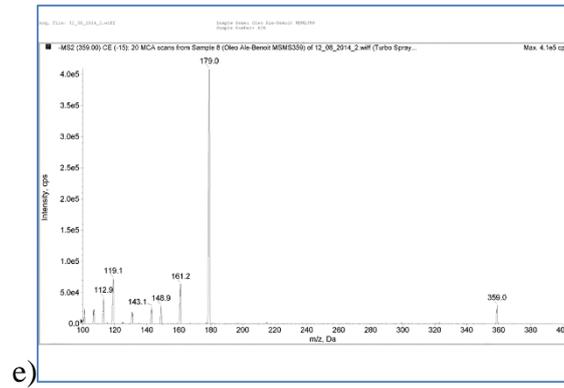


Figure 140 : fragmentations MS de a) l'ion de m/z 193 (acide coniférylique) b) de l'ion m/z 179 (alcool coniférylique) c) de l'ion $m/z = 214$ (fragmentation similaire à l'ion $m/z = 179$) d) de l'ion $m/z = 277$ (dimère alcool coniférylique) et e) $m/z = 294$ (dimère de l'alcool coniférylique + $m/z = 214$, composé de la même famille)

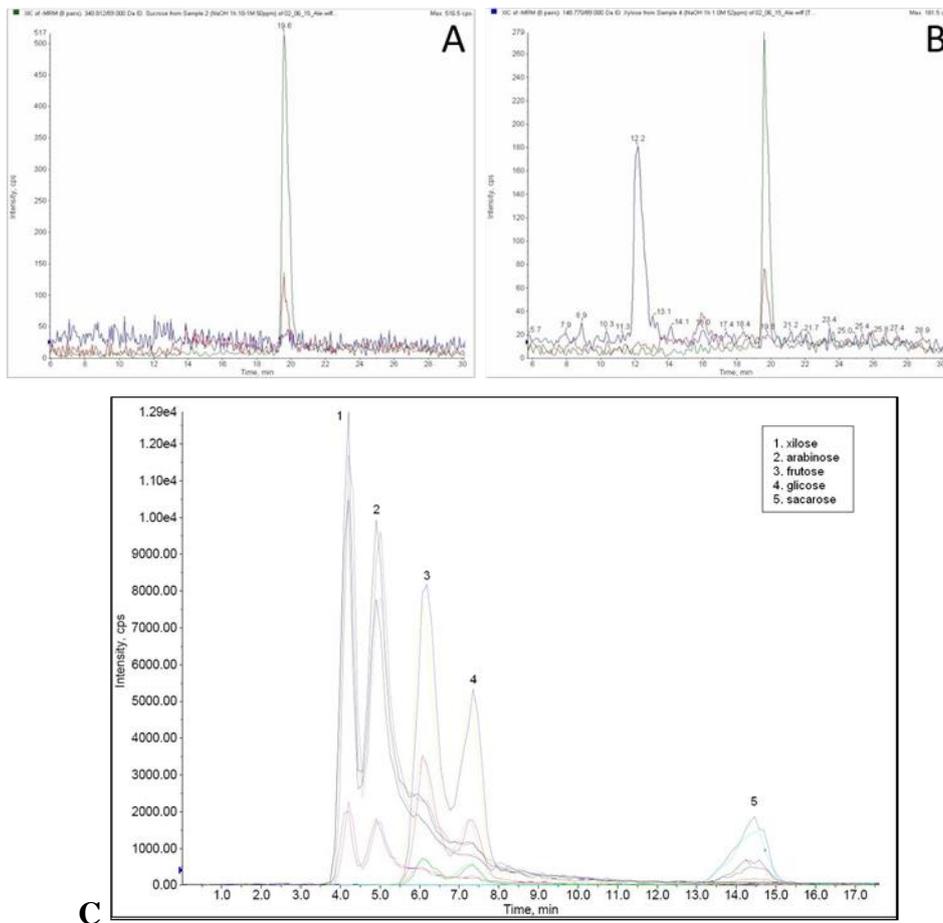
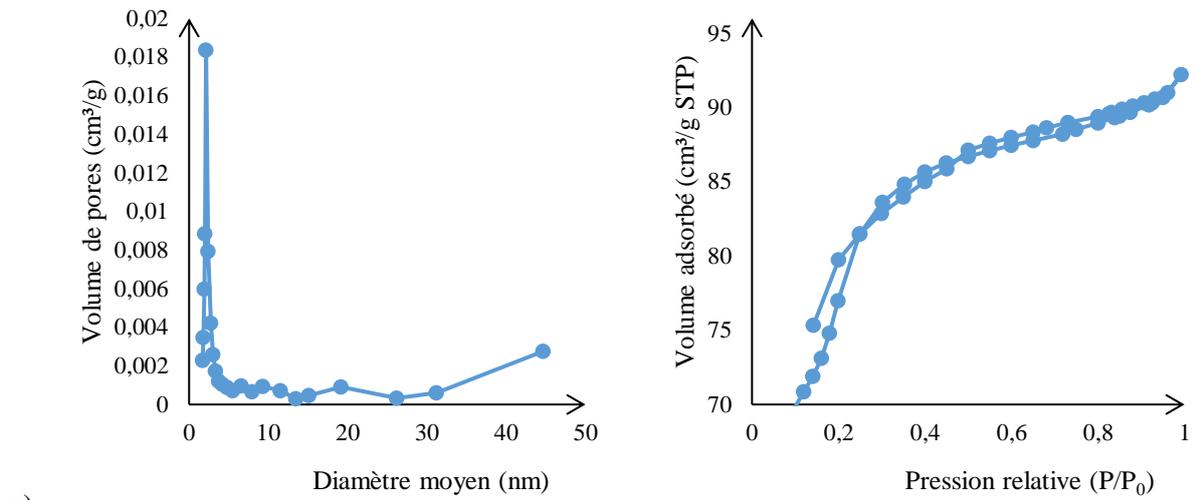
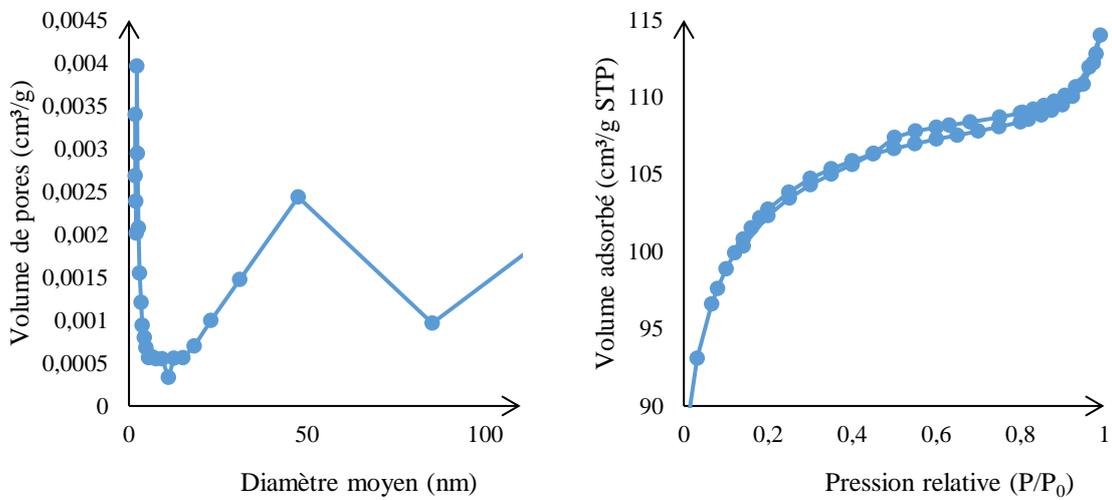


Figure 141 : chromatogrammes HPLC des hydrolysats de bagasse A) 0,1 M NaOH B) 1 M NaOH (traitements pendant 60 min) et C) 0,5 M HCl

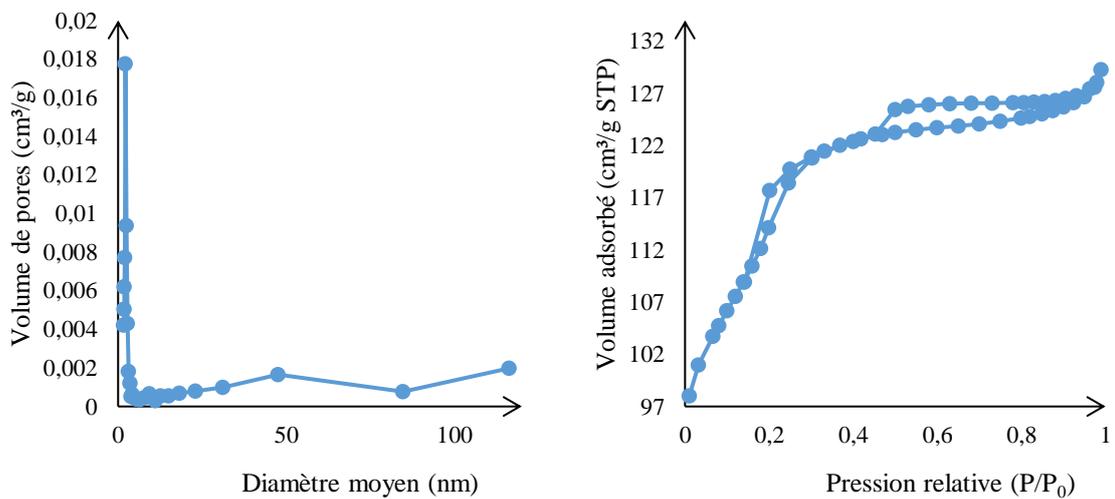
A2- 4- Propriétés texturales de zéolithes ZSM-5 synthétisées au laboratoire



a)



b)



c)

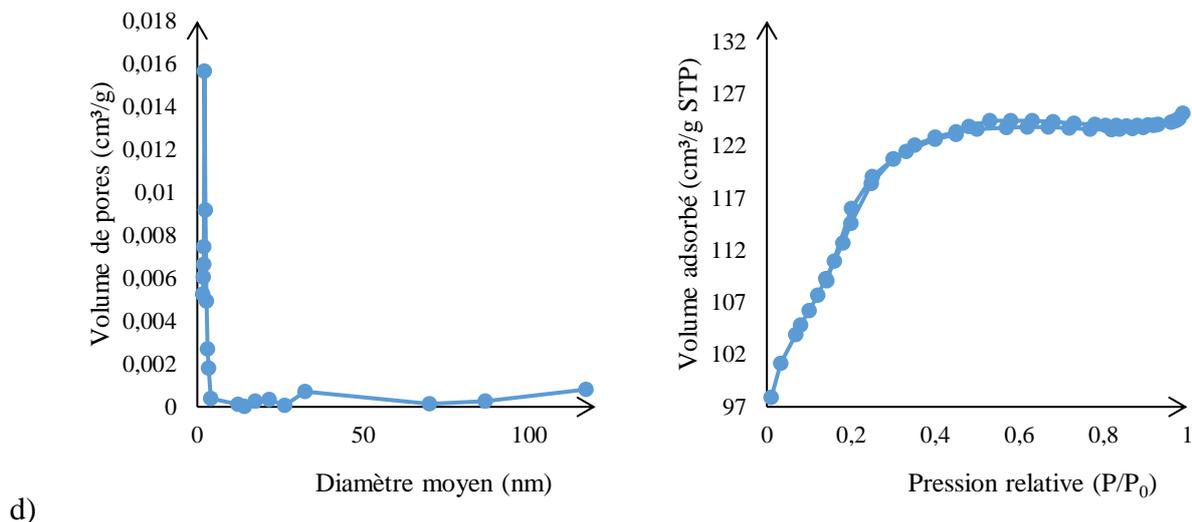
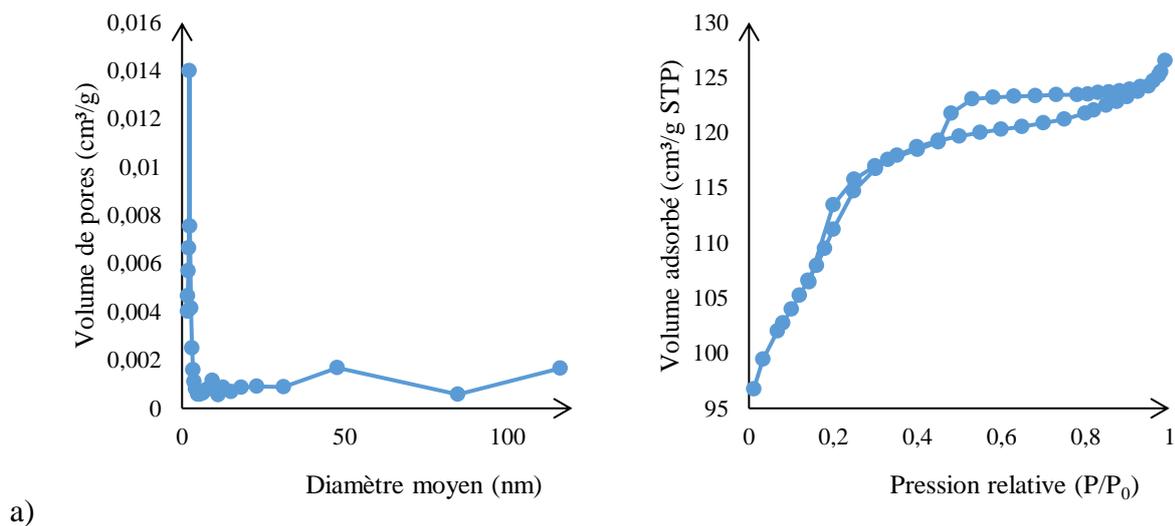


Figure 142 : études BET et BJH de a) ZSM-5_24 b) ZSM-5_SHB72_24 c) ZSM-5_B300_48 et d) ZSM-5_B300_144

Le phénomène de double hystérèse observé pour certaines de nos zéolites traduit la présence de mésoporosité et a déjà été décrit.³⁷²



³⁷² Z. Hu, H. Zhang, L. Wang, H. Zhang, Y. Zhang, H. Xu, W. Shen, Y. Tang, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2891–2895

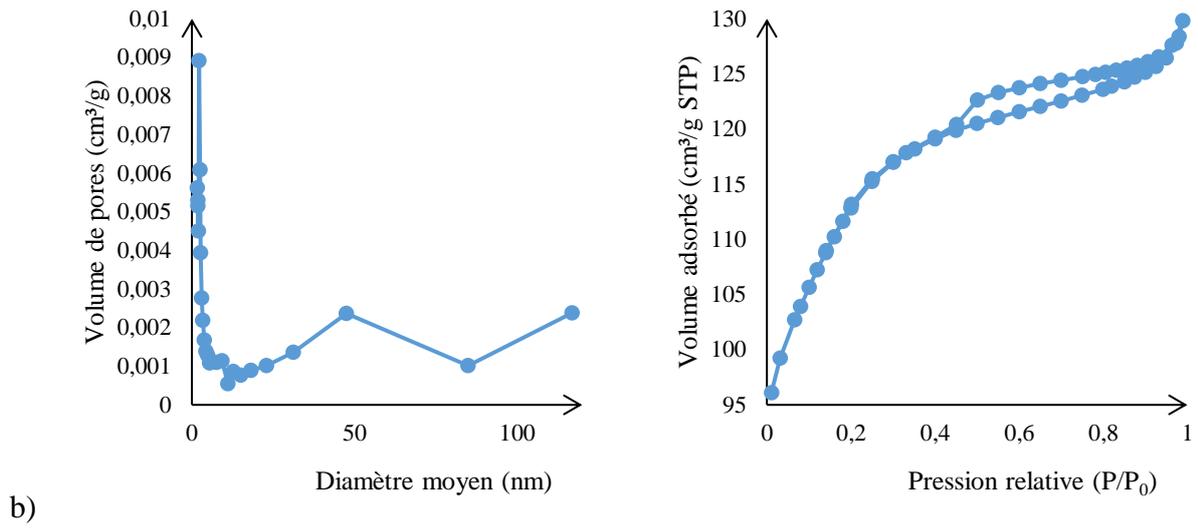


Figure 143 : étude BET et BJH de a) ZSM-5_CELL300_48 b) ZSM-5_XYL300_48

Claire BERNARDON

Les zéolithes comme catalyseurs « verts » pour la synthèse organique

Résumé

Les zéolithes, aluminosilicates cristallins poreux, sont des catalyseurs acides hétérogènes très largement utilisés dans l'industrie chimique. Ces catalyseurs permettent de répondre très précisément à de nombreuses exigences économiques et environnementales contemporaines. Pour cela, les zéolithes s'appuient sur des propriétés uniques, comme la sélectivité de forme, ou encore la présence d'une double acidité de Lewis et de Brønsted, pour offrir de nouveaux outils à la synthèse organique. Ce sont plus de 230 structures qui ont été décrites à ce jour mais ce sont bien des centaines de milliers d'assemblages possibles, ce qui laisse un vaste choix quant à l'expansion de cette recherche.

Dans ce travail, nous avons cherché à (i) mieux comprendre la cristallisation des zéolithes en présence d'un déchet issu de l'industrie sucrière, la bagasse de canne à sucre ; (ii) pour cela, différentes techniques ont été employées et développées afin de permettre une caractérisation précise de chaque zéolithe, notamment leur acidité, paramètre clé de leur réactivité ; (iii) une fois bien identifiés, ces catalyseurs ont été engagés dans des réactions modèles, une réaction de Diels-Alder ainsi qu'une acylation de Friedel-Crafts. Ainsi, un catalyseur le plus « idéal » possible regroupant toutes les propriétés requises aura pu être conçu sur mesure.

Cette Thèse s'essaie à une meilleure compréhension de la croissance cristalline des aluminosilicates poreux, et cela, via la synthèse de différentes zéolithes dont les propriétés intrinsèques sont optimisées puis utilisées de façon à obtenir les meilleurs résultats dans des réactions de catalyse acide ; en accord avec la chimie verte et ses préceptes.

Mots-clés : zéolithe, bagasse de canne à sucre, acylation Friedel-Crafts, Diels-Alder, MFI, FAU, BEA

Abstract

Zeolites are crystalline porous aluminosilicates and useful heterogeneous catalysts in chemical industries. They represent one of the significant solutions to main environmental concerns. Thanks to their particular properties like shape selectivity and intrinsic acidities of Lewis and Brønsted, zeolites offer unbeatable abilities in organic synthesis. More than 230 structures have already been discovered, which afford thousands discovery and offer a lot of possibilities.

This work was focused on (i) a better understanding of zeolite crystallisation in the presence of an additional component from sugar industry, sugarcane bagasse; (ii) several characterization techniques have been used for a precise structure – properties understanding, mainly for their acidity; (iii) tailored-made catalysts have been tested in model reactions like Diels-Alder and Friedel-Crafts acylation. Hence, optimal catalysts exhibiting required properties could be prepared.

This Thesis also aimed to explain zeolite crystallization thanks to sacrificial additional template. BEA, MFI, FAU and LTA zeolites have been prepared then optimized for catalytic testing in different reactions, while keeping in mind the Green Chemistry concept.

Keywords : zeolite, sugarcane bagasse, Friedel-Crafts acylation, Diels-Alder, MFI, FAU, BEA