ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Discipline : Chimie et Physico-chimie des matériaux
École Doctorale : Sciences Chimiques

Synthèses de microréacteurs à base de monolithes siliciques et zéolithiques à porosité hiérarchique pour le développement de la catalyse en flux

présentée par

Alexander SACHSE

Soutenance prévue le 26 octobre 2011

JURY

M. M. Guidotti	Directeur de Recherche CNR, Milano, Italie	Rapporteur
M. D. De Vos	Professeur, Katholieke Universiteit Leuven, Belgique	Rapporteur
Mme. A. Galarneau	Directeur de Recherche CNRS, Montpellier, France	Directeur de Thèse
M. M. Hartmann	Professeur, Universität Erlangen-Nürnberg, Allemagne	Examinateur
Mme. A. Grandjean	Directeur de Recherche CEA, Marcoule, France	Examinateur
M. A. Vioux	Professeur, Université Montpellier II, France	Examinateur
M. B. Coq	Directeur de Recherche CNRS, Montpellier, France	Membre invité

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Discipline : Chimie et Physico-chimie des matériaux
École Doctorale : Sciences Chimiques

Synthèses de microréacteurs à base de monolithes siliciques et zéolithiques à porosité hiérarchique pour le développement de la catalyse en flux

présentée par

Alexander SACHSE

Soutenance prévue le 26 octobre 2011

JURY

M. M. Guidotti	Directeur de Recherche CNR, Milano, Italie	Rapporteur
M. D. De Vos	Professeur, Katholieke Universiteit Leuven, Belgique	Rapporteur
Mme. A. Galarneau	Directeur de Recherche CNRS, Montpellier, France	Directeur de Thèse
M. M. Hartmann	Professeur, Universität Erlangen-Nürnberg, Allemagne	Examinateur
Mme. A. Grandjean	Directeur de Recherche CEA, Marcoule, France	Examinateur
M. A. Vioux	Professeur, Université Montpellier II, France	Examinateur
M. B. Coq	Directeur de Recherche CNRS, Montpellier, France	Membre invité

Avant-propos

Les travaux exposés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'un projet européen (NanoHost) à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253), dirigé par Monsieur François Fajula. Cette étude a été effectuée au sein de l'équipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS) dirigée successivement par Monsieur Bernard Coq et Monsieur Francesco Di Renzo. Je tiens à les remercier tous les trois de m'avoir permis de travailler au sein de ce laboratoire, mais aussi d'avoir partagé avec moi leur expérience et leur expertise.

Je tiens tout particulièrement à remercier Anne Galarneau, ma Directrice de thèse, qui a toujours été disponible pour discuter et répondre à mes questions. Je la remercie surtout pour la grande liberté qu'elle m'a accordée durant ces trois années de thèse et pour toute la confiance qu'elle a déposée en moi. Je tiens également à la remercier pour m'avoir permis de participer à de nombreux congrès et réunions scientifiques.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs Matteo Guidotti et Dirk De Vos qui m'ont fait l'honneur de consacrer de leur temps en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je souhaite également remercier Messieurs Martin Hartmann, André Vioux et Madame Agnès Grandjean pour avoir accepté d'être membres de ce jury.

J'aimerais remercier tout particulièrement Marie-France Driole, Annie Finiels, Thomas Cacciaguerra, Mourad Guermache, Isabelle Girard, Hélène Ournat et Géraldine Layrac pour leur disponibilité, leur écoute et leur savoir faire.

Un grand merci au "Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica L. Malatesta" de l'Università degli Studi di Milano pour m'avoir accueilli durant mon stage dans le cadre du projet NanoHost.

Je remercie le CEA de Marcoule pour la fructueuse collaboration que nous avons pu mener sur les échanges ioniques.

Mes remerciements s'adressent à tous les participants du projet NanoHost que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces trois années de thèse. Je remercie également Marie Curie Actions pour le financement de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement, Paco Laveille, Marie-Noëlle Labour, Antoine Lacarrière, Ramona Polexe, Robin Chal, Thibault Terencio, Silvine Benth, Maria Manko, Régine Kenmogne Gatchuissi, Chloé Bertrand-Drira, Remi Cazelles, JulianVittenet, Sarah Hartmann, Sylvain Vigier, Sihem Behar, Jérôme Warnant et Carolina Petito pour tous les bons moments partagés en leur compagnie au laboratoire comme en dehors.

Je souhaiterais également remercier Mélanie Bordeaux, Emilie Secret et Monsieur Bernard Coq pour la correction de ce manuscrit.

Plus généralement, je remercie toutes les personnes que j'ai pu oublier ou que j'ai eu la chance de côtoyer durant ces trois années de thèse, apportant toujours le plaisir et l'enrichissement d'une rencontre.

Je remercie ma mère, Rita Assogna, qui m'a toujours soutenu tout au long de mon parcours.

À Virginia Garin qui a été à tout moment mon soutien infaillible. Je te dédie ce travail.

En science, nous ressemblons tous à des enfants, qui jouant sur le bord de la mer s'amusent à chercher de temps en temps un galet plus lisse que les autres et un coquillage plus joli qu'à l'ordinaire tandis que le grand océan de vérité s'expose à nous entièrement inconnu.

Sir Isaac Newton, (1643 - 1727)

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 21

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE 25

I.1 INTRODUCTION AU PROCEDE SOL-GEL 27

I.1.1 La transition sol-gel des alkoxydes 27

I.2 LES MONOLITHES SILICIQUES A POROSITE HIERARCHIQUE 31

I.2.1 Les aspects théoriques de la formation de monolithes par décomposition spinodale 32

I.2.2 La thermodynamique de la décomposition spinodale 32

I.2.3 La cinétique de formation des monolithes siliciques à porosité hiérarchique 36

I.2.4 Systèmes entropique et enthalpique 37

I.2.4.1 Système entropique 37

I.2.4.2 Système enthalpique 38

I.3 INTRODUCTION SUR LES ZEOLITHES 39

I.3.1 La formation des zéolithes 40

I.3.2 La taille des pores des zéolithes 42

I.4 INTRODUCTION A LA CATALYSE 43

I.4.1 La catalyse sous flux 44

I.4.2 Les monolithes macroporeux pour la catalyse sous flux 46

I.4.2.1 Les monolithes à base de polymères 47

I.4.2.2 Les monolithes hybrides à base de polymère et de verre 49

I.4.2.3 Les monolithes à base de silice 51

I.4.2.4 Les monolithes macroporeux à base de zéolithes 53

I.5 CONCLUSION 60

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET METHODOLOGIE .. 61

II.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION 63

II.1.1 La volumétrie d'adsorption/désorption d'azote 63

II.1.1.1 La surface spécifique BET 66

II.1.1.2 Le diamètre des pores 66

II.1.2 La diffraction des rayons X 68

II.1.3 La microscopie électronique 71

II.1.3.1 La microscopie électronique à balayage 71

II.1.3.2 L'analyse EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) 73

II.1.3.2 La microscopie électronique à transmission (MET) 73

II.1.4 La RMN du solide *74*
II.1.5 La TPD d'ammoniac *75*
II.1.6 La spectroscopie infrarouge après adsorption de pyridine *76*
II.1.7 L'analyse thermogravimétrique *77*
II.1.8 L'analyse élémentaire *78*
II.1.9 La porosimétrie au mercure *79*
II.1.10 La tomographie des rayons X *80*
II.2 METHODOLOGIE DE TRAVAIL ET TESTS CATALYTIQUES 80
II.2.1 Le gainage des monolithes *80*
II.2.2 La mise en œuvre des tests catalytiques sous flux *81*
II.2.3 Analyse des milieux réactionnels par chromatographie en phase gazeuse *82*
II.2.4 La chromatographie ionique *82*
CHAPITRE III : LES MONOLITHES SILICIQUES A POROSITE HIERARCHIQUE 85
III.1 INTRODUCTION 87
III.2 LA SYNTHESE DE MONOLITHES SILICIQUES A POROSITE HIERARCHIQUE 87
III.2.1 Protocole de synthèse de monolithes siliciques à porosité hiérarchique *87*
III.2.2 Nomenclature des monolithes siliciques à porosité hiérarchique *89*
III.2.3 Caractérisation des monolithes siliciques *89*
III.2.4 Les facteurs influençant la macroporosité *91*
III.2.4.1 Influence de la masse molaire du polymère sur la taille des macropores ... 91
III.2.4.2 Influence du rapport EO/Si sur la taille des macropores 94
III.2.5 Les facteurs influençant la mésoporosité des monolithes *95*
III.2.6 Préparation de monolithes siliciques à porosité hiérarchique avec une mésoporosité ordonnée *97*
III.2.6.1 Protocole de transformation pseudomophique du squelette des monolithes siliciques en phase MCM-41 97
III.2.6.2 Caractérisation du monolithe silicique avec mésoporosité du type MCM-41 98
III.3 CONCLUSION SUR LA SYNTHESE DE MONOLITHES SILICIQUES 99
CHAPITRE IV : FONCTIONNALISATION DES MONOLITHES SILICIQUES A POROSITE HIERARCHIQUE – APPLICATIONS A LA CATALYSE SOUS FLUX 101
IV.1 INTRODUCTION A LA FONCTIONNALISATION DES MONOLITHES SILICIQUES 103

IV.1.1 Notions de génie chimique *103*
IV.1.2 Définitions *108*
IV.1.2.1 La productivité 108
IV.1.2.2 Le « space time yield » 109
IV.1.2.3 Le temps de contact 109
IV.1.2.4 Les réacteurs utilisés 109
IV.1.2.5 Les monolithes utilisés dans cette étude 110
IV.2 FONCTIONNALISATION DE MONOLITHES SILICIQUES A POROSITE HIERARCHIQUE PAR GREFFAGE DE FONCTIONS ORGANIQUES 111
IV.2.1 Protocole de fonctionnalisation de monolithes siliciques à porosité hiérarchique avec des greffons aminopropyles *111*
IV.2.2 Caractérisation de NH_2-MonoSil *112*
IV.2.3 Réaction de Knoevenagel catalysée par NH_2-MonoSil *114*
IV.2.3.1 Protocole pour la réaction de Knoevenagel 114
IV.2.3.2 Réaction de Knoevenagel en utilisant NH_2-MonoSil 114
IV.2.3.3 Conclusion sur NH_2-MonoSil pour la réaction de Knoevenagel 118
IV.3 FONCTIONNALISATION AVEC DE L'OXYDE D'ALUMINIUM ET REACTION DE DIELS-ALDER 118
IV.3.1 Protocole de fonctionnalisation des monolithes siliciques avec de l'oxyde d'aluminium *118*
IV.3.2 Caractérisation des Al-MonoSils *119*
IV.3.3 Conclusion sur Al-MonoSil *122*
IV.3.4 La réaction de Diels-Alder *123*
IV.3.4.1 Protocole de la réaction de Diels-Alder 124
IV.3.4.2 Réaction de Diels-Alder catalysée par Al-MonoSil 124
IV. 3.4.3 Conclusion sur Al-MonoSil pour la réaction de Diels-Alder 130
IV.4 FONCTIONNALISATION DES MONOLITHES SILICIQUES PAR SYNTHESE *IN SITU* DE CUBTC ET LEUR UTILISATION POUR LA REACTION DE FRIEDLÄNDER 131
IV.4.1 Introduction sur les MOFs et le CuBTC *131*
IV.4.2 Protocole de fonctionnalisation de monolithes siliciques avec le CuBTC *132*
IV.4.3 Synthèse du CuBTC dans les monolithes siliciques à porosité hiérarchique *133*
IV.4.3.1 Synthèse de cristaux de CuBTC 133
IV.4.3.2 Incorporation de CuBTC dans les monolithes siliciques 134
IV.4.4 La réaction de Friedländer catalysée par le CuBTC-MonoSil *140*

IV.4.4.1 Protocole pour la réaction de Friedländer 140
IV.4.4.2 Réaction de Friedänder en utilisant le CuBTC-MonoSil 140
IV.4.5 Conclusion sur CuBTC-MonoSil pour la réaction de Friedländer 143
IV.5 DEPOT DE NANOPARTICULES DE PALLADIUM DANS LES MONOLITHES SILICIQUES A POROSITE HIERARCHIQUE 144
IV.5.1 Protocole de fonctionnalisation par dépôt de nanoparticules de palladium par imprégnation 144
IV.5.2 Caractérisation de Pd-MonoSil obtenu par imprégnation 145
IV.5.3 Protocole de fonctionnalisation avec des nanoparticules de palladium par dépôt chimique en phase vapeur 148
IV.5.4 Caractérisation de Pd-MonoSil obtenu par dépôt chimique en phase vapeur . 148
IV.5.5 Conclusion pour l'incorporation de Pd dans les monolithes siliciques 149
IV.6 CONCLUSION SUR LA FONCTIONNALISATION DES MONOLITHES SILICIQUES ET LEUR UTILISATION EN CATALYSE 150
CHAPITRE V : TRANSFORMATION PSEUDOMORPHIQUE DES MONOLITHES SILICIQUES EN PHASE ZEOLITHIQUE 151
V.1 INTRODUCTION A LA TRANSFORMATION PSEUDOMORPHIQUE 153
V.2 ESSAIS DE TRANSFORMATION PSEUDOMORPHIQUE DES MONOLITHES EN PHASE ZSM-5 154
V.2.1 Introduction à la phase ZSM-5 154
V.2.2 Essais de transformation pseudomorphique du monolithe silicique en monolithe ZSM-5 par « synthèse assistée par la vapeur » 155
V.2.2.1 Protocole de synthèse des monolithes macroporeux ZSM-5 par « synthèse assistée par la vapeur » 155
V.2.2.2 Résultats et discussion pour les essais de synthèse des monolithes ZSM-5 par « synthèse assistée par la vapeur » 155
V.2.2.3 Conclusion pour la synthèse de monolithes ZSM-5 assistée par la vapeur. 157
V.2.3 Essais de synthèse de monolithes ZSM-5 par transformation pseudomorphique en conditions hydrothermales 158
V.2.3.1 Protocole de préparation d'un « seeding gel » pour la synthèse de monolithes zéolithiques 158
V.2.3.2 Protocole de transformation pseudomophique des monolithes siliciques en phases ZSM-5. 158

V.2.3.3 Résultats et discussion pour les essais de transformation pseudomorphique des monolithes siliciques en monolithes ZSM-5 159
V.2.3.4 Variation du temps pour les essais de transformation en monolithe ZSM-5 162
V.2.4 Conclusion sur les essais de transformation pseudomorphique des monolithes siliciques en monolithes ZSM-5 164
V.3. TRANSFORMATION PSEUDOMORPHIQUE DES MONOLITHES EN PHASE SOD ET LTA 165
V.3.1 Présentation des zéolithes à base de cage sodalite (SOD, LTA, FAU) 165
V.3.2 Protocole de transformation pseudomorphique des monolithes siliciques en monolithes SOD et LTA 166
V.3.3 Protocole d'échange cationique des monolithes zéolithiques SOD et LTA (SOD-MonoSil, LTA-MonoSil) 167
V.3.4 Résultats et discussion sur la transformation pseudomorphique de monolithes siliciques en monolithes SOD et LTA 167
V.3.5 Variation des paramètres de synthèse pour l'obtention de monolithes macroporeux LTA 172
V.3.5.1 Temps du traitement hydrothermal 172
V.3.5.2 Influence de la température du traitement hydrothermal 177
V.3.5.3 Synthèse d'un monolithe LTA en utilisant le MonoSil-34-40-c en tant que monolithe parent 180
V.3.5.4 Influence de l'ajout de TPAOH dans la synthèse des monolithes LTA 181
V.4 ESSAIS DE TRANSFORMATION PSEUDOMORPHIQUE DES MONOLITHES SILICIQUES EN MONOLITHES FAU 182
V.4.1 Essais de synthèses de monolithes FAU 183
V.5 CONCLUSION POUR LA TRANSFORMATION PSEUDOMORPHIQUE DE MONOLITHES SILICIQUES EN MONOLITHES ZEOLITHIQUES 186
V.6 TESTS CATALYTIQUES : LA REACTION DE KNOEVENAGEL 187
V.6.1 Protocole de la réaction de Knoevenagel 188
V.6.2 Réaction de Knoevenagel sur catalyseurs SOD-MonoSil et LTA-MonoSil 188
V.6.3 Conclusion sur les monolithes zéolithiques pour la réaction de Knoevenagel .. 192
V.7 ECHANGES IONIQUES DANS LA LTA 192
V.7.1 L'échange ionique avec le LTA monolithe en batch et en continu 193
V.7.2 Décontamination d'effluents radioactifs par la LTA 196
V.7.3 Capacité d'échange de la LTA 197
V.7.4 Echanges en batch en utilisant la LTA et LTA*2 ..... 197*

V.7.4.1 Protocole d'échange de Na-LTA avec du nitrate de strontium 197
V.7.4.2 La capacité d'échange de la LTA à l'équilibre 198
V.7.4.3 Cinétique d'échange de Sr^{2+} dans la LTA 199
V.7.4.4 Etude cinétique sur l'échange de Sr^{2+} dans la LTA*2 200
V.7.4.5 Etude de la diffusion sur l'échange de Sr^{2+} dans la LTA 201
V.7.4.6 Stabilité de la LTA en fonction du pH 202
V.7.5 Echange de Sr^{2+} dans le monolithe LTA..... 203
V.7.5.1 Cinétique d'échange du monolithe LTA 203
V.7.5.2 Etude cinétique sur le monolithe LTA 204
V.7.5.3 Etude de diffusion pour l'échange du Sr^{2+} dans le monolithe LTA 206
V.7.6 Echange en continu du monolithe LTA avec du strontium 207
V.7.6.1 La notion : « bed volume par heure »..... 208
V.7.6.2 Courbe de percée pour le monolithe LTA..... 208
V.7.7 Conclusion sur l'échange ionique 210

CONCLUSION GENERALE 211

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 219

ANNEXE I : PUBLICATIONS..... 233

Functionalized Inorganic Monolithic Microreactors for High Productivity in Fine Chemicals Catalytic Synthesis
A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, B. Coq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4967……235

Synthesis of Zeolite Monoliths for Flow Continuous Processes. The Case of Sodalite as a Basic Catalyst
A. Sachse, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, B. Coq, *Chem. Mater*. **2010**, *22*, 4123.....239

Functional Silica Monoliths with Hierarchical Uniform Porosity as Continuous Flow Catalytic Reactors
A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, P. Creux, B. Coq, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *140*, 58……...242

Monolithic Flow Microreactors Improve Fine Chemicals Synthesis

A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq, F. Fajula, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 259…….253

ANNEXE II : PUBLICATIONS EN PREPARATION 259

Study of Diels-Alder reaction in flow using alumina-grafted marco-/mesoporous monoliths as microractors……261

In situ MOF synthesis in macro-/mesoporous silica monoliths for catalysis in flow…….273

Introduction générale

« Heterogeneous catalysis is perennially relevant and endlessly fascinating » ce que l'on pourrait traduire par *« La catalyse hétérogène sera toujours pertinente et fascinante »*, telle que décrite par Sir J. M. Thomas, l'un des pionniers dans ce domaine [1]. Ceci se reflète par le fait que plus de 90 % des procédés de fabrication des produits chimiques mondiaux utilisent, sous une forme ou une autre, la catalyse.

L'importance de la catalyse se manifeste dans la vie de tous les jours. Une bonne partie de la nourriture que nous mangeons, des médicaments que nous prenons, de nombreux produits ménagers et matériaux de construction, ainsi que la plupart des combustibles qui nous permettent de voyager, quel que soit le moyen de transport, sont élaborés par des procédés incluant la catalyse hétérogène. Cette énumération montre l'importance primordiale que la catalyse présente pour notre société.

Les matériaux poreux à base de silice sont, depuis la découverte des zéolithes, fortement utilisés dans la catalyse, que ce soit pour des réactions de craquage ou pour la synthèse de produits fins. Un inconvénient majeur des zéolithes est que la taille de leur porosité est faible (micropores, < 2 nm), limitant leurs applications à des substrats peu volumineux. Avec l'invention de nouveaux matériaux mésoporeux (2 – 10 nm) - notamment de la famille MCM-41 par la société Mobil Oil et leur fonctionnalisation successive - certaines applications de catalyse sont rendus possibles pour des substrats volumineux, mais ces matériaux n'ont pas pu atteindre l'efficacité des zéolithes pour la demande industrielle.

Ainsi s'explique le besoin de développer de nouveaux catalyseurs hétérogènes et de nouvelles mises en forme de catalyseurs alliant l'efficacité des zéolithes et une meilleure diffusion des substrats. Une nouvelle façon d'effectuer des réactions catalytiques est d'utiliser des monolithes macroporeux en tant que microréacteurs pour la synthèse de produits de chimie fine. Ceci apporte des avantages, notamment une productivité plus élevée qu'avec les méthodes classiquement utilisées en catalyse hétérogène et une automatisation possible.

Le but de la présente thèse est de montrer l'utilisation de monolithes siliciques macroporeux fonctionnalisés ou zéolithiques à porosité hiérarchique en tant que microréacteurs pour la catalyse sous flux.

Le premier chapitre de cette thèse expose l'état de l'art sur la fabrication de matériaux par procédé sol-gel, sur les zéolithes et sur la catalyse. En particulier nous décrirons les moyens disponibles pour la synthèse et l'utilisation de monolithes macroporeux pour la catalyse sous flux.

Le troisième chapitre est entièrement dédié à la synthèse de monolithes siliciques ayant une porosité contrôlée adaptée pour leur utilisation en tant que microréacteurs pour la catalyse sous flux.

Le quatrième chapitre de ce travail est consacré à la fonctionnalisation de monolithes siliciques. Plusieurs approches de fonctionnalisation ont été entreprises et évaluées. Il s'agit de la fonctionnalisation des monolithes avec des groupements organiques (greffage avec des organotrialkoxysilanes), avec des composés inorganiques tels que le dépôt d'une couche d'alumine, le dépôt de nanoparticules de palladium et l'incorporation de « Metal-organic frameworks » (MOFs). Les monolithes ainsi fonctionnalisés ont ensuite été utilisés pour la catalyse en flux. Nous verrons qu'une variété de réactions importantes comme la réaction de Knoevenagel, la réaction de Diels-Alder et la réaction de Friedländer peuvent être effectuées en flux en utilisant les monolithes fonctionnalisés en tant que microréacteurs.

Enfin, le dernier chapitre de ce travail est consacré à la transformation pseudomorphique de monolithes siliciques en monolithes zéolithiques. Les monolithes zéolithiques obtenus ont été utilisés en tant que microréacteurs pour la catalyse sous flux. Une autre application a été testée avec ces monolithes zéolithiques et concerne l'échange ionique sous flux qui pourrait trouver un intérêt dans la décontamination des effluents radioactifs.

Chapitre I : Bibliographie

I.1 Introduction au procédé sol-gel

« Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme *progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide »*. Ainsi décrit Ebelmen en 1845 le phénomène qu'il était en train d'observer [2]. Aujourd'hui ce processus est bien connu sous le nom de procédé sol-gel, procédé qui a permis le développement de tout un nouveau champ de recherche en chimie des matériaux [3]. Malgré l'approche lente au procédé sol-gel avec le premier brevet pris en 1939 par la société allemande Schott Glaswerke [4], à ce jour il s'agit d'une méthode capitale pour la formation de nouveaux matériaux, fortement étudiée dans les dernières décennies [5-6]. En France, il existe plus de 50 laboratoires se consacrant aux procédés sol-gel [8].

Le développement de cette méthode a permis l'obtention d'une grande variété de nouveaux produits utilisés dans la vie de tous les jours, comme par exemple des vernis, les vitrages Pyrobel®, des matériaux autonettoyants [9]. Pour la mise en œuvre de ce procédé, des oxydes de métaux comme des verres, des céramiques et des hybrides inorganiques-organiques sont utilisés [10-12]. Les matériaux les plus communs et les plus étudiés sont à base de silice, pour sa simplicité de préparation et pour la grande variété de précurseurs utilisable dans sa synthèse.

I.1.1 La transition sol-gel des alkoxydes

La transition sol-gel d'un métal alkoxyde [13] ($M(OR)_n$ avec M pour le métal et R pour la chaine organique) en solution est généralement produite par deux réactions distinctes : l'hydrolyse et la polycondensation. Bien que l'hydrolyse soit nécessaire pour le déroulement de la condensation, les réactions procèdent indépendamment. Dans la plupart des cas, l'hydrolyse est initiée par un mélange d'eau et d'alkoxyde en présence ou non d'un alcool comme co-solvant. L'hydrolyse des M-OR amène à la formation de R-OH et de M-OH qui ensuite sont condensés avec d'autres M-OH pour produire une espèce polycondensée contenant des liaisons M-O-M et de l'eau. Une condensation successive conduit au développement d'oligomères de métaloxanes qui, par la suite, sont reliés ensemble pour former le gel. En présence d'une quantité limitée d'eau, la condensation par l'alcool est aussi

possible. Dans le cas d'alkoxysilanes les formules d'hydrolyse (1) et de polycondenstaion (2) et (3) sont formulées selon le schéma dans la figure I.1.

$$Si(OR)_4 + nH_2O \longrightarrow Si(OH)_n(OR)_{4-n} + nROH \quad (1)$$

$$Si(OH)_n(OR)_{4-n} + Si(OH)_y(OR)_{4-y} \longrightarrow (OR)_{4-n}(OH)_{n-1}Si\text{—}O\text{—}Si(OH)_{y-1}(OR)_{4-y} + H_2O \quad (2)$$

$$Si(OH)_n(OR)_{4-n} + Si(OH)_y(OR)_{4-y} \longrightarrow (OR)_{3-n}(OH)_nSi\text{—}O\text{—}Si(OH)_{y-1}(OR)_{4-y} + ROH \quad (3)$$

Figure I.1. Les réactions d'hydrolyse (1) et de polycondensation (2) et (3).

Les alkoxydes de silicium présentent des cinétiques de polycondensation extrêmement lentes comparées aux cinétiques d'autres métaux tels que Ti, Zr, B ou Al. La plupart des alkoxydes de ces métaux forment par le procédé sol-gel des dispersions ou des agrégats d'oxydes sous forme de poudre qui contiennent une grande quantité d'eau. L'hydrolyse des alkoxydes de silicium en revanche est beaucoup plus simple à contrôler. Dès le début du processus de gélification, des clusters sont formés, par l'agrégation de particules ou de polymères. Selon la cinétique de la réaction, ces clusters s'agglomèrent de façons différentes, conduisant à différentes structures siliciques, comme par exemple des particules, des fibres, des films ou des structures définies comme des monolithes (figure I.2) [13, 14].

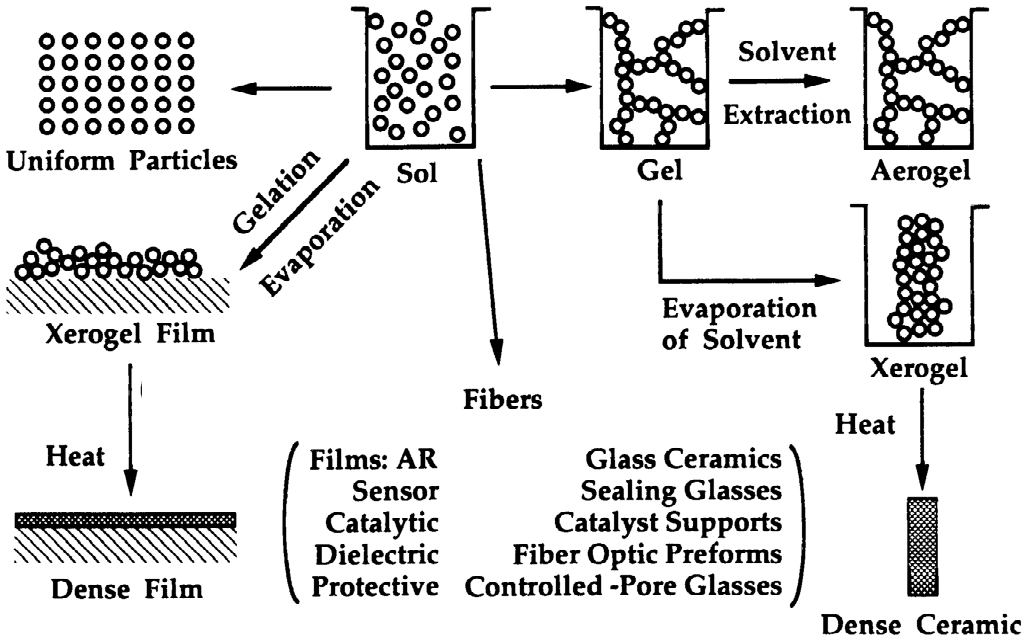


Figure I.2. Les différents types de matériaux obtenus par voie sol-gel [13].

L'hydrolyse et la polycondensation dépendent fortement de la concentration en eau, de la nature des groupements OR, ainsi que de la nature et de la concentration du catalyseur (acide, basique, F^-…). Dans des conditions acides, les propriétés du gel changent avec la concentration en eau, en particulier dans la région où le rapport eau/alkoxyde est entre 2 et 4. Dans le cas où le rapport eau/alkoxyde est égal ou inférieur à 2, un gel avec moins de liaisons est formé. Si le rapport eau/alkoxyde est égal ou supérieur à 4 des gels avec beaucoup de liaisons sont formés. Ces gels sont par conséquent plus denses.

Le temps de gélification, qui est défini par le temps entre le début de l'hydrolyse et la transition sol-gel où le mélange n'est plus fluide, dépend fortement du pH du mélange réactionnel. Le temps de gélification est rapide pour des pH entre 2 et 3, qui correspond au point isoélectrique de la silice et ralentit pour des pH > 3 et pH < 1. La vitesse de gélification est très lente à pH 7-8 et réaugmente pour des pH > 8 (figure I.3) [15].

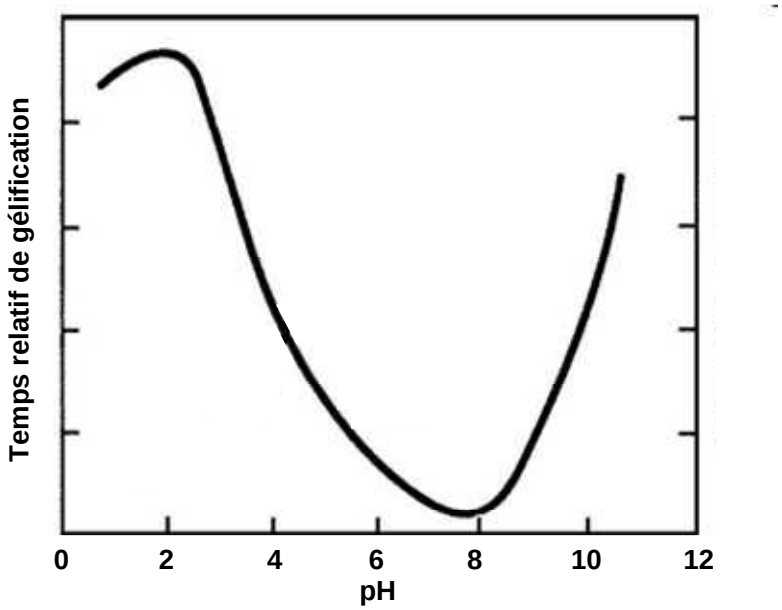


Figure I.3. Temps relatif de formation du gel en fonction du pH [13].

Les réactions de polycondensation (2) et (3) présentent des mécanismes différents en fonction du pH. A des pH inférieurs à 2 le mécanisme prend la forme décrite dans la figure I.4.

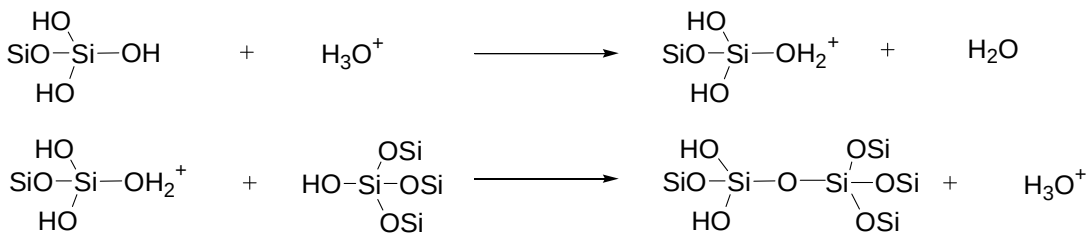


Figure I.4. Mécanisme de condensation à pH < 2.

Les silanols les plus basiques sont protonés, car le pH est inférieur au point isoélectrique de la silice. Les espèces les plus basiques sont les silanols les moins condensés. La présence de nombreux groupements –OH augmente la basicité du silicium, car la densité électronique sur l'atome de silicium est maximale. Une espèce non-protonée peut ensuite attaquer par le groupement hydroxy l'atome de silicium de l'espèce protonée suivant un mécanisme de substitution nucléophile (figure I.4). La perte d'un proton redonne une forme neutre au condensat.

Dans le cas où le pH est supérieur à 2, les silanols les plus acides sont déprotonés, car le pH est supérieur au point isoélectrique de la silice. Les silanols les plus acides sont ceux appartenant aux espèces les plus condensées, car les substituants –OSi diminuent la densité électronique sur l'atome de silicium. La condensation est alors favorisée entre une espèce fortement condensée et un silanol qui est moins substitué avec des groupements –OSi. L'oxygène, chargé négativement dans l'espèce déprotonée, attaque ensuite par substitution nucléophile l'atome de silicium du silanol des espèces les moins condensées (figure I.5).

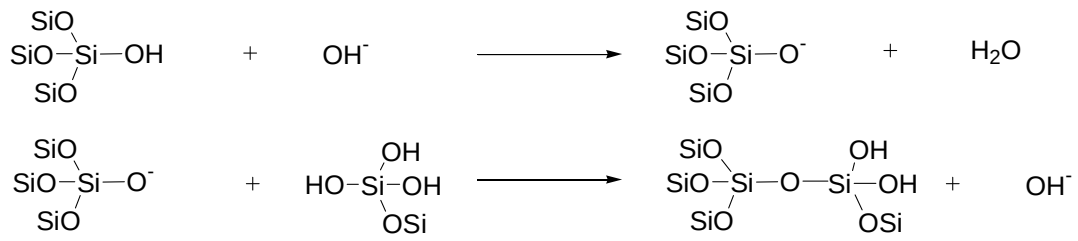


Figure I.5. Mécanisme de condensation à pH > 2.

Le pH a donc une influence importante sur la structure du gel qui en résulte. Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales (figure I.6). Une catalyse basique augmente la vitesse de condensation et mène à des agrégats de particules de silice, de forme sphérique (figure I.6).

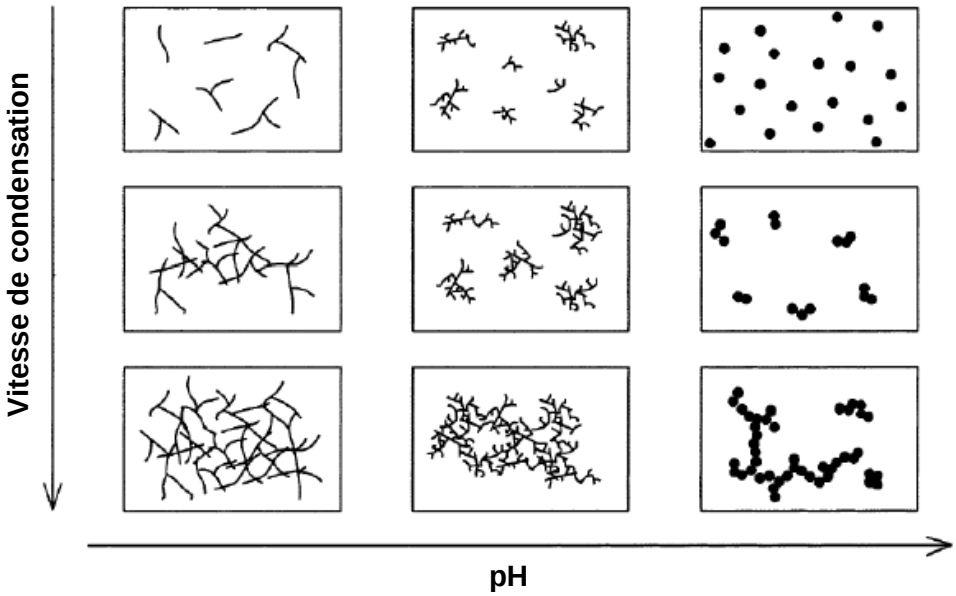


Figure I.6. La formation de gels en fonction du pH [13].

I.2 Les monolithes siliciques à porosité hiérarchique

Les matériaux concernés dans cette thèse sont les monolithes siliciques à porosité hiérarchique. Ces matériaux sont obtenus grâce à la combinaison d'un procédé sol-gel et d'une séparation de phase particulière provoquée par des interactions entre le mélange binaire (silice/polymère) qu'on appelle décomposition spinodale. Nous allons ensuite approfondir les concepts théoriques qui nous permettent de comprendre les phénomènes qui amènent à la fabrication de ces monolithes siliciques à porosité hiérarchique.

I.2.1 Les aspects théoriques de la formation de monolithes par décomposition spinodale

Pour comprendre les phénomènes qui sont à la base de la formation des monolithes siliciques à porosité hiérarchique, il faut non seulement décrire les aspects dynamiques du système, mais aussi comprendre les aspects thermodynamiques et le lien entre la séparation de phase et la transition sol-gel qui amène à la morphologie désirée.

L'équipe de Nakanishi [16] a été la première à obtenir ces monolithes siliciques à porosité hiérarchique en utilisant le concept de la séparation de phase microscopique se déroulant simultanément à la transition sol-gel. La séparation de phase est induite par des agents structurants comme le formamide [17], les polymères [18-20] ou les tensioactifs [21, 22].

Des approches similaires ont été utilisées pour la synthèse de monolithes à base d'alumine [23, 24], d'oxyde de titane [25-27] ainsi que pour des monolithes hybrides alumine-silice [28, 29].

I.2.2 La thermodynamique de la décomposition spinodale

Un système qui contient au moins une espèce polymérisante (dans notre cas l'alkoxyde de silicium) peut être défini par la formule de Flory-Huggins [30-32]. L'énergie libre (ΔG) de transition de phase pour un système binaire peut être décrite par la formule suivante :

$$\Delta G = \underbrace{RT[(\frac{\phi_1}{P_1})\ln\phi_1 + (\frac{\phi_2}{P_2})\ln\phi_2}_{-\Delta S} + \underbrace{\chi_{12}\phi_1\phi_2}_{\Delta H} \qquad \textbf{(Equation I.1)}$$

avec : - R : constante des gaz parfaits (R = 8.314472 J K^{-1} mol^{-1})

- T : température absolue (en Kelvin)
- ϕ_i : fraction volumique du composant i
- P_i : degré de polymérisation du composant i
- χ_{12} : paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre les composants 1 et 2.

L'équation de Flory-Huggins contient deux données thermodynamiques, l'entropie (ΔS) et l'enthalpie (ΔH).

La décomposition spinodale peut être comprise par le changement du signe de l'énergie libre du système durant la progression de la réaction. Au début de la réaction, les deux constituants forment un mélange homogène (alkoxyde de silicium et polymère), dont l'énergie libre du système est de signe négatif. Pendant la synthèse la silice polymérise, P_i augmente et donc le terme négatif diminue dans l'équation I.1. De plus χ_{12} augmente et le terme enthalpique aussi. Par conséquent, l'énergie libre va progressivement croître jusqu'à devenir positive. Ce phénomène est expliqué par la gélification qui est causée par le degré de polymérisation qui augmente progressivement. Par ce processus la contribution entropique ($-\Delta S$) diminue, car les composants du mélange deviennent de plus en plus incompatible. La contribution de l'enthalpie croît dans la même direction, car elle représente l'interaction répulsive entre les deux phases. Lorsque le signe de l'énergie libre (ΔG) devient positif, une force motrice de séparation de phase apparaît.

Pour résumer ce processus, il est possible de concevoir que la solution homogène initiale contenant les deux composants, devient de moins en moins stable avec l'augmentation du poids moléculaire des oligomères en formation jusqu'à ce que les interactions répulsives prédominent et le mélange se sépare en deux phases.

Le passage d'une phase homogène à deux phases séparées, s'appelle une trempe. Une séparation de phase peut comporter plusieurs mécanismes, il y a donc plusieurs trempes possibles pour y accéder. Nous allons ensuite discuter de la trempe physique et de la trempe chimique qui amènent à la séparation de phase.

La trempe physique consiste à diminuer la température d'un mélange rapidement de manière à changer la compatibilité du mélange jusqu'à ce que la séparation spinodale se produise. Ce procédé est utilisé pour la fabrication des silices CPG (Controled-Pore Glasses) et Vycor-glasses qui ont été synthétisés par Haller [33, 34]. Il s'agit d'un mélange fondu de SiO_2 (75%), de Na_2O (1-10%) et de B_2O_3. Ce mélange est brusquement refroidi à des températures entre 500°C et 800°C. Ce refroidissement brusque amène à la séparation de phase par trempe physique [35]. Le temps de refroidissement a un impact primordial sur la taille des macropores dans le matériau obtenu. Ce processus peut être schématisé dans un diagramme de phase dans lequel la température est tracée en fonction de la composition du mélange. Pour une composition (ϕ_i) constante du mélange, quand la température diminue, on observe le passage d'une région monophasique (M) vers une région biphasique (B). La taille de la porosité résultante est uniquement reliée à la température de la trempe. Quand la

diminution de température est faible (T_1) le système biphasique donne des pores de petite taille. A l'inverse une forte diminution de température (T_3) amène à des pores plus grands. Cependant, une trop grande diminution de température (T_4) entraîne la perte de la continuité de la structure et une fragmentation en deux phases distinctes (figure I.7).

La trempe chimique est le deuxième type de trempe qui est utilisé dans notre synthèse de monolithes siliciques à porosité hiérarchique. A l'inverse de la trempe physique, qui est le moyen le plus fréquent pour changer la compatibilité d'un mélange, la trempe chimique induit une augmentation progressive du nombre de liaisons chimiques dans le temps.

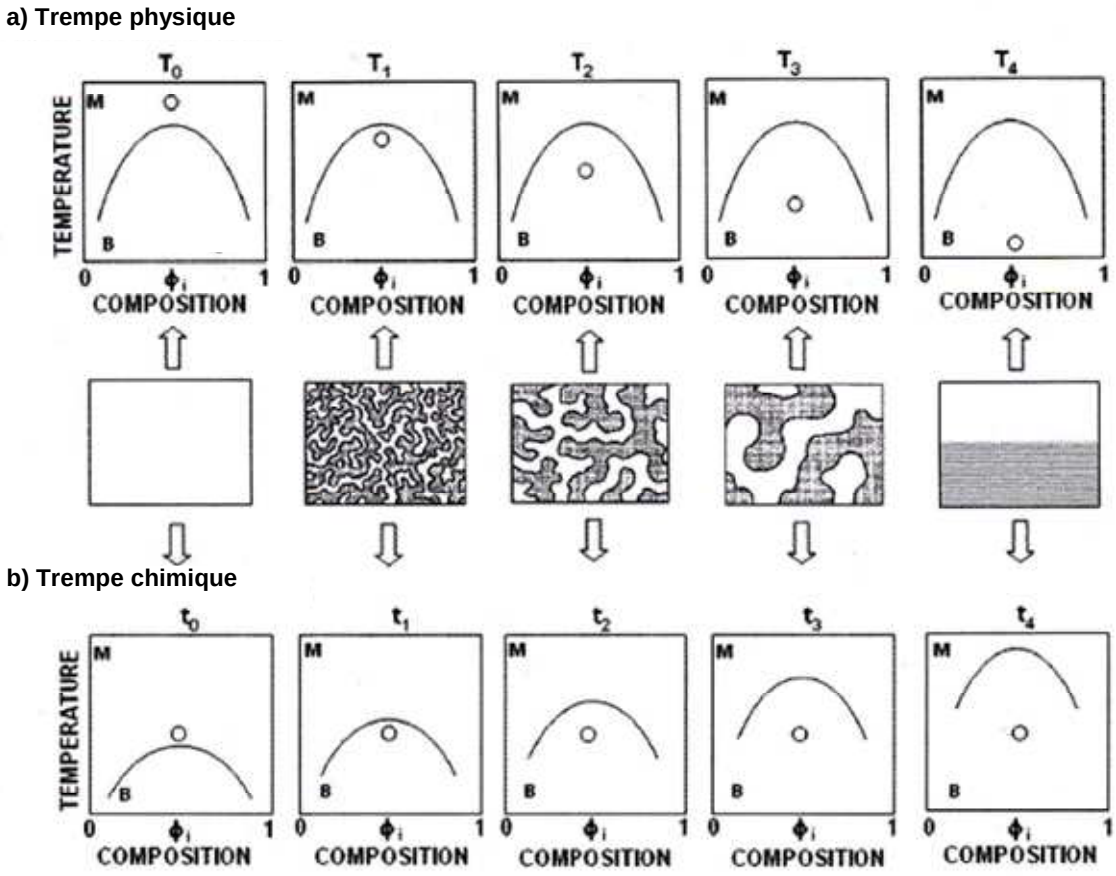


Figure I.7. Comparaison entre une trempe physique et chimique. La courbe représente la ligne spinodale qui est la transition entre la zone monophasique (M) stable et la zone biphasique (B) instable. La représentation schématique des structures obtenues en fonction des trempes effectuées décrit un mélange homogène (à gauche) et une séparation complète des deux phases (à droite). ϕ_i décrit la fraction volumique d'un des deux constituants [36].

Dans un système polymérisant, une augmentation du nombre de liaisons chimiques entraîne une augmentation de l'interaction (χ_{12}) entre les constituants et l'énergie libre augmente [37]. C'est-à-dire que par ce processus la trempe chimique étend la région

biphasique (B) vers la région monophasique (M) où se situe le mélange réactionnel (figure I.7). Le mélange binaire obtenu par trempe chimique est en évolution dans le temps et doit être arrêté pour obtenir la porosité désirée, qui est dans notre cas la macroporosité de notre système monolithique.

Malgré les différences entre la trempe physique et la trempe chimique, elles induisent le même comportement thermodynamique, c'est-à-dire la décomposition spinodale, causée par l'augmentation de l'énergie libre (ΔG) du mélange. Dans le diagramme de phase la composition initiale du mélange des deux composants est primordiale pour la morphologie qui en résulte (figure I.8).

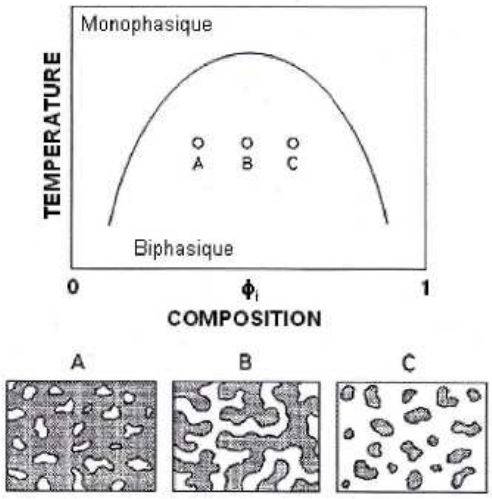


Figure I.8. Evolution morphologique des domaines biphasiques en fonction de la composition du mélange (ϕ_i est la fraction volumique des deux constituants) située dans la région biphasique instable. En fonction de ϕ_i des morphologies différentes peuvent être obtenues [36].

En effet, la formation d'une structure macroporeuse continue (sans agrégation de sphères) dépend fortement de la région du diagramme de phase où le mélange se situe. En modifiant les proportions des composants, la morphologie, la forme et la taille des macrostructures obtenues changent (figure I.8).

I.2.3 La cinétique de formation des monolithes siliciques à porosité hiérarchique

Comme abordé ci-dessus, il est impératif que la transition sol-gel ait lieu simultanément à la séparation de phase. Il est donc indispensable de bien contrôler la cinétique du processus pour obtenir des structures homogènes avec une morphologie bien définie (figure I.9c). Si la gélification est retardée par rapport à la séparation de phase, le phénomène observé est la nucléation de particules et la séparation en deux phases macroscopiques (figure I.9a). A l'inverse, si la transition sol-gel se déroule avant la séparation de phase, la séparation de phase ne peut pas avoir lieu, ainsi un système uniforme d'un gel micro- et mésoporeux est obtenu (figure I.9b).

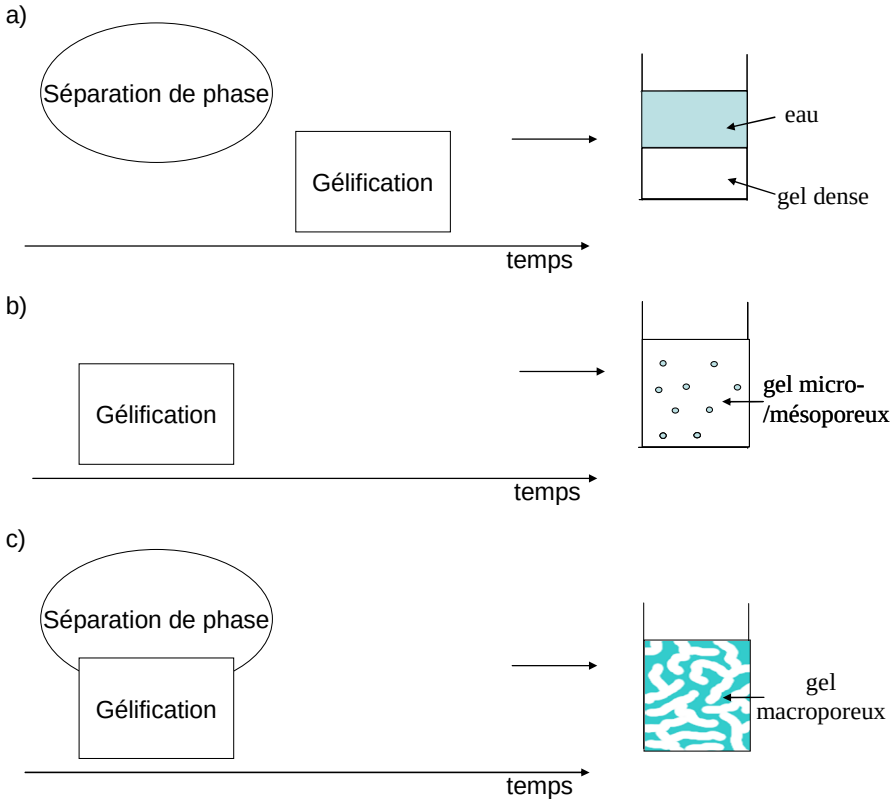


Figure I.9. Cinétique de séparation de phase et de gélification dans la synthèse des monolithes siliciques macroporeux.

Le polymère joue un rôle primordial dans la synthèse des monolithes siliciques macroporeux. Il crée l'interphase entre l'eau et la silice, ce qui rend la décomposition spinodale possible. Sans ajout de polymère aucune séparation de phase ne peut avoir lieu (figure I.9b). C'est pour cela, que la quantité et la nature du polymère sont essentielles pour l'obtention la structure monolithique macroporeuse désirée.

I.2.4 Systèmes entropique et enthalpique

De l'équation de Flory-Huggins (équation I.1, section I.2.2), nous pouvons déduire que le changement de l'énergie libre du système peut être obtenu à la fois par un mécanisme enthalpique où entropique. En utilisant des polymères différents, on peut à la fois amorcer la séparation de phase par le changement en entropie ou par le changement en enthalpie. La capacité du polymère de former des liaisons hydrogène plus ou moins fortes avec la silice est d'une importance essentielle pour cette séparation de phase.

I.2.4.1 Système entropique

Le système entropique implique que seule l'entropie du système change, ce qui provoque l'augmentation de l'énergie libre et conduit à la séparation de phase. C'est-à-dire que l'enthalpie (χ_{12} = const.) du système doit rester constante pendant la réaction. Pour qu'il n'y ait pas de changement d'enthalpie dans le système, le polymère doit comporter des faibles liaisons avec les oligomères de silice qui sont en train de se former dans le mélange réactionnel (figure I.10). Dans ces conditions, seul le degré de polymérisation de la silice conduit à l'augmentation de l'énergie libre, par diminution du terme ΔS. Des polymères qui ont de faibles interactions avec la silice sont entre autres le polyacrylate de sodium et le polystyrène sulfonate.

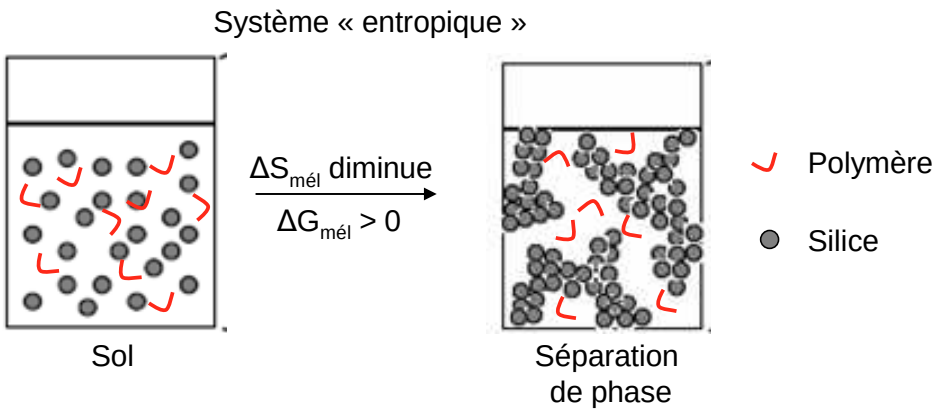


Figure I.10. Schéma de la séparation de phase d'un mélange réactionnel suivant le mécanisme entropique.

I.2.4.2 Système enthalpique

On est face à un système enthalpique si l'augmentation de l'énergie libre est causée par l'augmentation de l'enthalpie. Cette dernière est augmentée si le polymère exerce de fortes interactions (liaisons hydrogène) avec les oligomères de silice dans le mélange réactionnel. L'augmentation des interactions répulsives entre les oligomères adsorbés par le polymère et le solvant est responsable de l'augmentation de l'enthalpie du système (figure I.11).

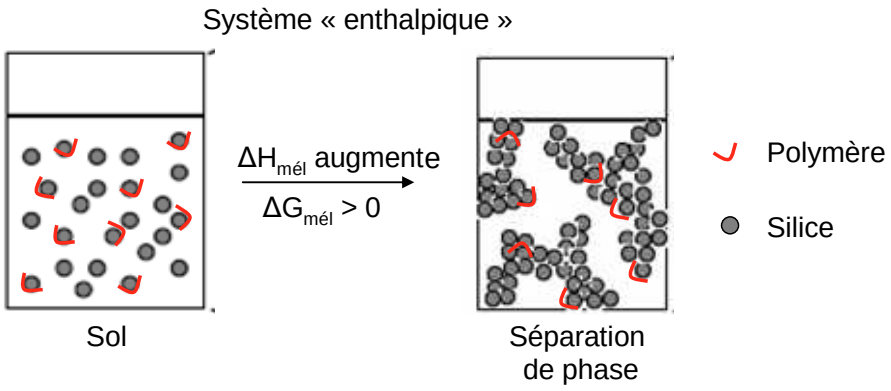


Figure I.11. Schéma de la séparation de phase d'un mélange réactionnel suivant un mécanisme enthalpique.

Pour obtenir la séparation de phase et la transition sol-gel de façon simultanée, il est impératif que le polymère n'interagisse pas de façon trop forte avec les oligomères de silice, pour ne pas éviter complètement leur polycondensation. Les polymères qui permettent d'obtenir de bons résultats sont par exemple : le polyethylène oxide (PEO, utilisé dans cette étude), le polyvinylpirrolidone ou le polyacrylamine avec une source de silice tel le tetraéthoxysilane (TEOS) ou le tetraméthoxysilane (TMOS).

I.3 Introduction sur les zéolithes

Par la suite, nous montrerons comment faire des monolithes zéolithiques. Il est donc nécessaire aussi de présenter ce que sont les zéolithes.

Les zéolithes ont été découvertes par le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt en 1756 [38]. Le terme zéolithe tire son origine des mots grecs « zeo » et « lithos » (« la pierre qui bout ») car ces cristaux libèrent de la vapeur d'eau lorsqu'ils sont chauffés.

Les zéolithes sont des phases cristallines et microporeuses avec une structure qui, en général, est constituée de tétraèdre à base de Si^{4+} et Al^{3+} qui sont coordonnés par des anions O^{2-}. Les tétraèdres formés par les unités SiO_4 et AlO_4, sont connectés par des ponts O^{2-}, et forment une structure tridimensionnelle délimitant des canaux et cavités [39-41]. Pour chaque ion Al^{3+} qui est incorporé dans la structure, le système prend une charge négative. Les charges négatives sont compensées par des cations qui sont localisés à l'intérieur des pores des zéolithes. Ces cations sont échangeables, ce qui confère aux zéolithes des propriétés d'échangeurs ioniques performants. Néanmoins, d'autres fonctions des zéolithes sont connues. Ce sont des catalyseurs très acides si l'on incorpore un proton dans la structure pour compenser la charge négative. Ainsi des matériaux avec des sites forts d'acide de Brønsted sont obtenus, car les protons qui se trouvent dans les cavités de la structure sont facilement transférés à des molécules hôtes. Dans le cas de zéolithes avec un rapport Si/Al d'environ 1, l'échange avec des ions alcalins (K^+, Cs^+) induit des propriétés basiques à ces catalyseurs [42].

La taille des micropores dans les zéolithes est typiquement entre 0.3 et 0.8 nm. Cela dépend du type de structure, du matériau et de la composition. Des zéolithes avec des tailles de pores jusqu'à 1.2 nm tel que la famille de ITQ sont connues [43].

Même avant que les structures des zéolithes ne soient connues, plusieurs propriétés clefs ont été découvertes par l'analyse des zéolithes naturelles, comme la déshydratation réversible [44] et l'échange ionique [45]. La première détermination de structure d'une zéolithe a été réalisée par Taylor et Pauling en 1930 [46, 47]. Dans les années suivantes, les premières structures zéolithiques ont été synthétisées dans les travaux pionniers de Barrer et Milton [48-51]. Depuis, de nouveaux types de structures ont été découverts et des applications importantes pour l'industrie ont été développées, notamment l'utilisation de la zéolithe Y (FAU) comme catalyseur de craquage par la société Mobil Oil [52].

Jusqu'à présent, il existe environ 180 structures de zéolithes connues (environ 48 sous forme naturelle et 150 sous forme synthétique) [53], mais seules quelques unes trouvent une application dans l'industrie en tant que catalyseurs. Notamment, la faujasite (FAU), la

zéolithe Beta (BEA), la ZSM-5 (MFI) la mordenite (MOR) et la ferrite (FER), qui ensemble forment la famille des « big five ». La plupart des zéolithes sont des aluminosilicates, mais il existe aussi des zéolithes avec d'autres compositions comme des titanosilicates (TS-1, Ti-BEA) ou (silico)aluminophosphates (SAPO/$AlPO_n$) qui sont obtenus par substitution partielle ou complète d'atomes de silicium et d'aluminium avec des hétéro-éléments. Elles sont appelées zéotypes [54-56].

En plus des applications typiques des zéolithes, mentionnées ci-dessus, récemment de nouveaux champs d'application ont été trouvés, telles le stockage des gaz [57-59], des dispositifs pour des capteurs [60, 61], des technologies des cellules solaires [62, 63], le stockage d'énergie [64, 65], les transporteur biologiques [66, 67], des technologies médicales [68, 69], la dépollution des eaux et de l'air par adsorption de polluants [70, 71].

I.3.1 La formation des zéolithes

Depuis les années 1950, le mécanisme de la formation des phases zéolithiques sous conditions hydrothermales est l'un des centres d'intérêt majeurs dans le domaine de la science des matériaux zéolithiques [72]. Barrer et al. [73, 74] ont développé un modèle pour la formation des zéolithes en partant de l'idée d'un mécanisme de condensation d'anions polygonal et polyèdral. Ensuite Breck et Flanigen [75] ont formulé une nouvelle approche par laquelle un réarrangement des connexions des polyèdres de la phase solide porterait à la formation d'une phase zéolithique. En revanche Kerre [76] a proposé un mécanisme de croissance des espèces dans la phase liquide et ensuite Zhdanov [77] a ajouté une approche concernant l'équilibre solide/liquide. Ensuite, plusieurs approches sophistiquées ont suivi dont la pré-organisation des composites inorganiques-organiques suivie par une nucléation induite par une agrégation et une croissance de monocouches successives [78-80] et un modèle dans lequel la croissance est expliquée par l'agrégation d'unités appelées briques [81-87].

Les théories les plus récentes proposent un modèle dont la croissance est dirigée par la construction locale d'espèces mobiles plus petites ordonnées par les ions structurants (figure I.12). Cette théorie stipule que la différentiation entre « réarrangement de gel » et « transformation de la phase solide » n'est pas nécessaire [72].

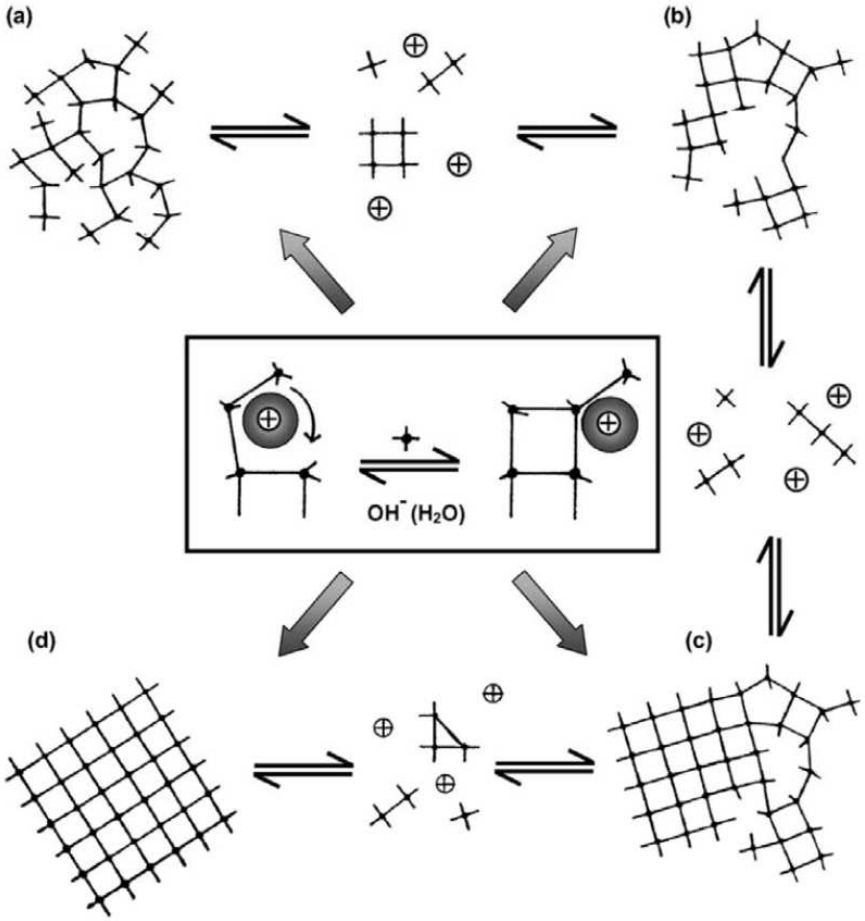


Figure I.12. Mécanisme généralisé pour la formation des zéolithes, contenant des domaines amorphes (a), des éléments d'ordre local (b), la nucléation par la formation de structures avec un ordre local (c) et la dissolution de domaines amorphes pendant la croissance des cristaux (d) [72].

Dans ce dernier modèle la 'mobilité' des espèces a une importance fondamentale qui résulte de la génération de petites entités réactives autour des anions hydroxyle ou fluor. Les domaines amorphes sont en équilibre avec les espèces en solution (figure I.12a) et les unités de construction qui en résultent sont ordonnées et assemblées sur les sites où la croissance a lieu grâce aux cations structurants, qui fournissent un « plan » de l'architecture spatiale par la coordination des molécules d'eau, des anions de silicate et autres espèces polaires (figure I.12b). Ces équilibres se succèdent jusqu'à ce qu'une nucléation ait lieu dans une région d'ordre suffisante où des motifs périodiques émergent. Ensuite les nucléui croissent par dissolution lente de la phase amorphe et forment de nouvelles unités de construction (figure I.12c et d).

Les procédés de transformation sont basés sur des équilibres qui comportent des espèces dissoutes et leur assemblage par des cations solvatés qui agissent en tant que structurants et centres de coordination. La formation des zéolithes se déroule en général en phase liquide, il est néanmoins possible d'étendre ce principe à une transformation en phase solide, sous condition de l'existence d'une couche de solvants à l'interface avec le solide. Par exemple, la « conversion assistée par de la vapeur » (en anglais, steam assisted conversion : SAC) [88] et les techniques de conversion des gels à sec (en anglais, Dry gel conversion techniques) [88, 89]. De cette manière, une partie des composants réactionnels sont fournis par la phase gazeuse (comme la vapeur d'eau ou les amines volatiles) qui induisent la cristallisation initiale de la zéolithe.

I.3.2 La taille des pores des zéolithes

La taille des pores des zéolithes est limitée par la construction de leur structure où les tétraèdres partagent des angles ou des bords. De part cette limitation, les zéolithes sont des catalyseurs très sélectifs pour des molécules qui ont des dimensions comparables avec celles des ouvertures de leurs pores qui se trouvent dans le domaine nanomètrique (< 2 nm). La majorité des sites actifs se trouvent donc dans des micropores (le plus souvent < 7 Å) et pour cette raison seules des molécules qui sont suffisamment petites peuvent accéder au système poreux pour être converties en produits dans des quantités significatives. Les molécules trop grandes pour accéder au système poreux, ne sont pas converties. Pour la même raison, seuls des produits de petites tailles pourront être délivrés par ce système. De ce fait, résultent les inconvénients des zéolithes pour certaines applications. Par exemple, dans la réaction d'hydrocraquage, des produits secondaires sont formés, dont le coke. Le coke est un ensemble de larges molécules qui bloquent les cages des zéolithes et conduisent ainsi à une désactivation du catalyseur. Ceci explique la forte demande pour le développement de nouvelles stratégies pour introduire des pores diffusifs (mésopores > 2 nm) et des pores favorisant le transfert de matière (macropores > 1 µm) dans les structures des zéolithes (figure I.13) [90, 91].

Pour augmenter la diffusion dans les zéolithes et faciliter le transport des molécules, des systèmes à porosité hiérarchique sont préconisés [92]. L'idéal serait que les micropores des zéolithes soient connectés par des pores diffusifs (mésopores) à l'intérieur d'une structure,

eux même connectés par des macropores dans le matériau pour améliorer le transport de molécules.

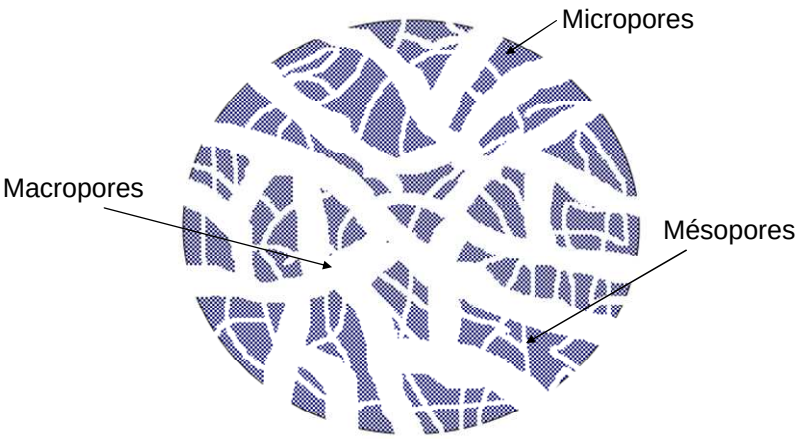


Figure I.13. Schéma d'une zéolithe à porosité hiérarchique.

Dans la littérature, plusieurs méthodes pour créer des systèmes hiérarchiques dans des zéolithes sont décrites. Les premier résultats ont été obtenus par une approche « top-down ». Ces stratégies consistent à synthétiser des zéolithes d'après des protocoles classiques et dans une deuxième étape, les zéolithes sont modifiées par des traitements acides et basiques [93]. En revanche, depuis une dizaine d'années l'approche « bottom-up » est développée et consiste à créer directement des mésopores pendant la synthèse de la phase zéolithique [91].

I.4 Introduction à la catalyse

Les monolithes synthétisés dans cette étude seront utilisés dans des réactions catalytiques. Nous présentons donc maintenant une introduction à la catalyse.

Nous reprendrons la définition proposée par Ostwald au début du 20ième siècle : « Un catalyseur est une substance qui augmente le vitesse d'une réaction sans apparaitre dans les produits finaux ». L'état chimique d'un catalyseur est sujet à toutes les règles de la chimie pendant l'interaction avec les réactifs mais à la fin de la réaction, il retrouve son état de départ [94].

Le terme « catalyse » a été introduit par Berzelius en 1836 [95], qui a conclu qu'à coté de « l'affinité », une nouvelle force serait opérative, une force « catalytique », du grec signifiant « dénouer ». C'est pendant le 19ème et le 20ème siècles que la catalyse a trouvé

son essor dans l'industrie chimique, notamment par les travaux pionniers de Haber, Boch, Ostwald, Fischer et Tropsch, entre autres [96]. Mais la catalyse, en tant qu'outil pour la mise en œuvre des réactions chimiques, était déjà exploitée beaucoup plus tôt. Son principe a été appliqué pendant des millénaires pour des procédés comme par exemple la fermentation.

Il existe deux types de catalyseurs : les catalyseurs homogènes et hétérogènes. Un catalyseur homogène est dans la même phase que le mélange réactionnel et un catalyseur hétérogène n'est pas dans la même phase ; il constitue par exemple une phase solide dans un mélange réactionnel liquide. Malgré l'importance de la catalyse homogène surtout dans le domaine de la chimie organométallique, elle comporte des inconvénients majeurs tels que la récupération du catalyseur et sa séparation du milieu réactionnel qui s'avère très compliquée. Pour cette raison, la majorité des catalyseurs utilisés dans l'industrie sont des catalyseurs hétérogènes qui, en général, sont facilement séparables du mélange réactionnel par filtration.

I.4.1 La catalyse sous flux

Comme stipulé par Kirschning et al. [97], il existe de nos jours un besoin croissant pour la préparation de librairies de produits en chimie pharmaceutique et agrochimie. Ainsi s'explique la recherche de nouvelles technologies qui permettent une automatisation de procédés de synthèse. Malgré le besoin d'automatisation, les réactions chimiques sont très souvent mises en œuvre dans des réacteurs fermés et agités (« batch ») où tous les réactifs, catalyseurs et produits sont contenus dans le même récipient pendant la réaction. Une étape de filtration est nécessaire pour séparer le catalyseur des produits. Les avantages de la mise en œuvre de réactions catalytiques en continu où le catalyseur est fixé et les réactifs (A) passent à travers pour donner les produits (B) (figure I.14) sont plus qu'évidents : une automatisation facile, une reproductibilité assurée, plus de sécurité dans la mise en œuvre, une filtration induite. De plus, des paramètres de réaction constants comme la température, le temps, le débit, la quantité de réactifs, de solvants, etc., peuvent être assurés, permettant un meilleur contrôle du temps de contact entre les réactifs et le catalyseur ainsi qu'une élimination en continu des sous-produits indésirables de la réaction.

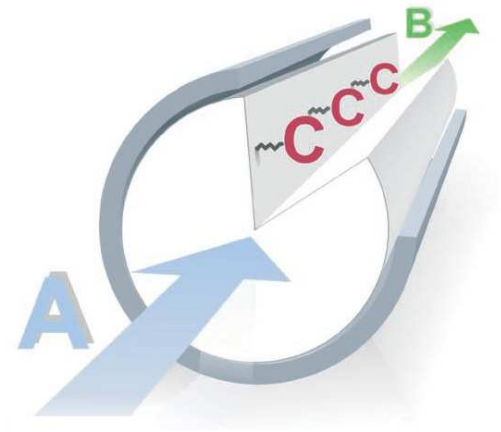


Figure I.14. Concept d'un réacteur en continu qui contient une phase solide fonctionnalisée. A : Réactif, B : Produit, C : Réactif immobilisé ou catalyseur [97].

Le principe de la mise en forme de réacteurs en continue est simple et une grande variété d'applications peuvent être assurées en utilisant des catalyseurs immobilisés (figure I.14). La réaction et la filtration ont lieu en même temps, alors que dans les réacteurs batch, ces deux procédés sont séparés. Par conséquent, la mise en œuvre d'un système en continu est plus simple.

Les premiers travaux pour la synthèse de produits de chimie fine en continu ont été réalisés par Venturello et al. en 1988 [98, 99]. Ils ont utilisé un gel de silice fonctionnalisé avec des groupements aminopropyl comme catalyseur pour des réactions de Knoevenagel. L'idée était de remplir une colonne en verre avec le catalyseur et de l'utiliser en tant que réacteur (figure I.15). Les réactifs ont été introduits dans la colonne (montée dans le sens vertical) et du toluène a été passé à travers celle-ci. Les produits ont été obtenus par évaporation du solvant et des rendements très élevés ont été obtenus. Pour la réaction entre le benzaldéhyde et l'éthyl cyanoacétate ils ont obtenus 100% de conversion en utilisant 10 g de silice fonctionnalisée avec 0.79 molécules d'aminopropyl par gramme de silice dans une colonne de 30 cm de longueur et 2 cm de diamètre. Aucun élément sur le temps de contact n'a été donné.

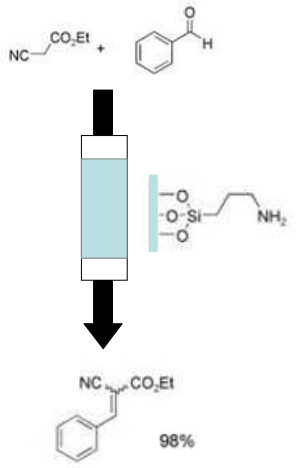


Figure I.15. Montage pour la condensation de Knoevenagel utilisé par Venturello et al [99].

Ce genre de réacteurs, communément nommés lit fixe (en anglais, packed bed), sont remplis avec des grains de catalyseur qui peuvent former un lit très anisotrope. Ainsi, la dynamique du fluide qui passe à travers le réacteur ne peut pas être contrôlée. Cela crée des inconvénients, comme des zones de stagnation et la formation de points chauds, une distribution large du temps de séjour, de faibles sélectivités, et souvent une faible efficacité.

I.4.2 Les monolithes macroporeux pour la catalyse sous flux

L'utilisation de monolithes macroporeux, en tant que réacteurs catalytiques pour la catalyse sous flux, est en enjeu important, car ils donnent la possibilité de diminuer les inconvénients énumérés ci-dessus concernant les réacteurs de type à lit fixe.

Des structures conçues avec une macroporosité peuvent surmonter les inconvénients de perte de charge rencontré avec les réacteurs lit fixe. Un monolithe est défini comme un block de matière structurée qui contient des macropores de circulation réguliers ou irréguliers [100]. Les monolithes développent de grands volumes qui induisent de faibles pertes de charge pendant le passage du fluide. Les monolithes sont des structures très efficaces grâce à une grande surface de contact entre le fluide et le catalyseur [101, 102]. Pour ces raisons le développement de monolithes en tant que microréacteurs est d'une importance cruciale. Le terme microréacteur fait référence à des systèmes préformés de taille macroscopique avec de canaux dans le domaine submillimétrique. Cependant, leur fabrication

comporte souvent des techniques compliquées ou montre des limitations dans l'obtention de la taille minimale ou de la forme géométrique de canaux obtenus [103, 104].

Nous présenterons ensuite les trois types de monolithes macroporeux qui trouvent des applications (ou sont prometteurs) pour la catalyse en chimie fine, tels que les monolithes à base de polymères, les monolithes à base de silice et les monolithes à base de zéolithes.

I.4.2.1 Les monolithes à base de polymères

Plusieurs équipes se sont consacrées à la synthèse de monolithes à base de polymères et leur utilisation comme microréacteurs pour la catalyse sous flux. Notamment, en 1992 les travaux de Fréchet, Svec et Sherrington ont apporté de nouvelles stratégies pour la synthèse de monolithes à base de polymères par copolymérisation de différents monomères en présence d'un porogène qui détermine la taille des macropores de circulation obtenus [105-110]. Généralement cette synthèse comporte un mélange de monomères (comme le styrène, le divinyl benzène, le méthylacrylate,…) et un solvant porogénique (par exemple des mélanges de cyclohexanol/décanol ou de dodécanol/toluène,…) et un initiateur de polymérisation (par exemple AIBN, TEMPO,…). Les cinétiques de polymérisation sont contrôlées par des moyens thermiques ou photochimiques. Après polymérisation, le porogène est éliminé par lavage. Le volume macroporeux dépend du volume du solvant porogènique utilisé dans la synthèse. Cette synthèse conduit à des monolithes macroporeux à base de polymères avec des macropores de 0.7 – 2 µm qui permettent au flux de traverser le matériau et possèdent des mésopores de 10 nm qui permettent la diffusion vers les centres actifs. Ces monolithes prennent la même forme extérieure que celle du moule utilisé pendant la synthèse. Des monolithes avec des groupements fonctionnels sont obtenus par greffage, tel que l'acrylamide, le styrène, le glycidoxymétacrylate (GMA), le 4-(chlorométhyl)styrène, le 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VMAL) (figure I.16).

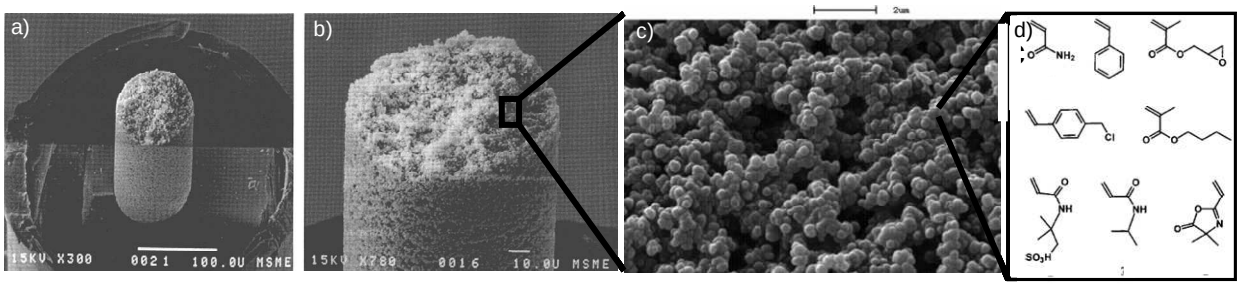


Figure I.16. Images MEB d'un monolithe polymérique (a, b et c); possibilités de fonctionnalisation (d) [110].

Les groupes fonctionnels qui se trouvent sur la surface du monolithe peuvent être ensuite modifiées pour élargir la gamme de fonctionnalités. Un exemple important est l'utilisation du groupement VMAL pour accrocher des protéines ou des enzymes tel que la trypsine pour des tests biocatalytiques. Les résultats obtenus par Fréchet et al. montrent que ces monolithes polymériques favorisent le transfert de matière et réduisent la perte de charge par rapport aux réacteurs à lit fixe. Les résultats montrent que l'activité catalytique de certaines enzymes immobilisées par greffage sur les monolithes polymériques est accrue en augmentant le débit de réactif. Par exemple, l'activité de la trypsine pour l'hydrolyse du L-benzoyl arginine éthyl ester a été multiplié par dix en changeant le débit de 30 cm^3 min^{-1} à 180 cm^3 min^{-1} [111].

Ces microréacteurs ont donné pour la première fois la possibilité de travailler à des vitesses linéaires élevées (0.4 cm s^{-1}) ce qui jusqu'alors n'était pas possible avec des réacteurs à lit fixe, à cause de la forte augmentation de la perte de charge.

Les monolithes à base de polymères ont ensuite été modifiés avec des liquides ioniques, capables d'absorber des enzymes telles que la *Candida Antarctica* lipase B [112]. Ce système a été utilisé pour la réaction de transestérification du citonellyl proprionate en utilisant du CO_2 supercritique comme solvant. De cette façon, une réaction respectueuse de l'environnement, éliminant les inconvénients liés à l'utilisation de solvants organiques, a été mise en œuvre.

Nikbin et al. [113] ont utilisé les monolithes développés dans l'équipe de Fréchet comme catalyseurs pour des réactions du type Heck. Des nanoparticules de palladium(0) ont été introduites dans un monolithe polymérique préparé avec 35% vinylbenzylchloride, 20% divinyl benzène, 45% 1-dodécanol et 1% AIBN. La réaction de Heck a été mise en œuvre sous flux en utilisant le monolithe fonctionnalisé comme microréacteur. Des rendements

élevés en produits (> 80%), avec des temps de réaction plus courts comparés aux réactions effectuées dans des réacteurs batch ont été obtenus.

Bien que les monolithes polymériques développés par l'équipe de Fréchet montrent dans beaucoup de cas des augmentations de la productivité des réactions en comparaison avec les méthodes typiquement utilisées en catalyse, ces monolithes présentent dans de nombreux cas des phénomènes de gonflements du squelette en présence de solvant, ce qui provoquent une perte de charge tout au long du réacteur ainsi qu'une variation de temps de résidence, et représente un problème qui limite leurs applications [114].

I.4.2.2 Les monolithes hybrides à base de polymère et de verre

Pour surmonter l'inconvénient majeurs des monolithes polymériques (décrit ci-dessus), Kunz et Kirschning [115] ont développé en 1998 une autre approche qui consiste à synthétiser des polymères dans la porosité des frittés de verre contenant des pores entre 50 – 300 µm (figure I.17). Les monolithes hybrides (polymère/verre) ainsi obtenus peuvent être fonctionnalisés de la même manière que précédemment, mais présentent l'avantage d'un gonflement limité du squelette, dû à la présence de la matrice en verre rigide [116]. La synthèse de ces monolithes hybrides implique le remplissage des canaux de verre avec une solution contenant des monomères (par exemple de divinyl benzène et de vinylbenzyl chloride) dans un solvant non polaire. La polymérisation est provoquée de façon radicalaire et les polymères qui se forment précipitent dans les pores du fritté en verre créant des sphères de polymère d'un diamètre de 1 à 10 µm. Ces sphères de polymère sont interconnectées entre elles et forment donc une matrice de polymères à l'intérieur des canaux du fritté (figure I.17).

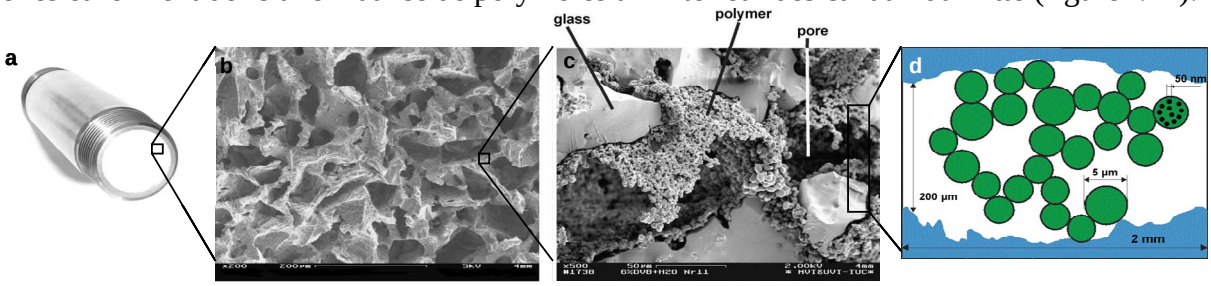


Figure I.17. Image d'un monolithe polymère/verre dans un tube en inox (a). Image MEB du support poreux en verre (b). Image MEB d'un monolithe hybride polymère/verre (c). Représentation schématique de la matrice de polymère dans des canaux du fritté en verre (d) [115].

Un autre avantage de ce procédé est la possibilité de générer la matrice polymérique directement à l'intérieur d'un tube en inox contenant le fritté poreux et ne nécessite donc pas une étape supplémentaire de gainage (figure I.17).

Un grand nombre de réactions ont été réalisées en utilisant ce type de monolithes comme microréacteurs pour la catalyse sous flux, tels que des réactions de substitution nucléophiles, des réactions redox [117], des réactions de transfert d'hydrogène [118] et des réactions d'oléfination de Horner-Emmons [119]. Un exemple remarquable est l'oxydation d'alcools (primaires, secondaires, cycliques) en cétones correspondantes en fonctionnalisant les polymères du microréacteur avec de tétrahydruroborates d'ammonium. Pour ces réactions, des rendements très élevés ont été obtenus. La déposition de nanoparticules de palladium(0) dans ces microréacteurs a permis de réaliser des réactions de couplages croisés. Des réactions telles que le couplage de Suzuki [120] ou la réaction de Heck [121] montrent, en utilisant ce type de microréacteur en flux, des rendements très élevés jusqu'à 99%. La productivité de la réaction d'hydrogénation de cynnamate d'éthyle a été comparée avec celle d'un réacteur batch et montre que le procédé sous flux est de 2 à 80 fois plus productif que le procédé effectué dans un réacteur batch, selon les paramètres de réaction.

Une autre application de ces microréacteurs est la purification d'enzymes couplée à la biocatalyse pour la synthèse, par exemple, de (*R*)-benzoine, permettant une synthèse énantiosélective avec des rendements très élevés [122]. D'autre part, des réactions de métathèse ont été mises en œuvre, en flux, en utilisant le catalyseur de Grubbs III immobilisé par greffage sur la surface du polymère. Des rendements très élevés ont été obtenues pour la RCM (ring closing metathesis).

Les monolithes à base de polymères ou hybrides polymère/verre montrent sans aucun doute une innovation importante du fait que pour la première fois, des monolithes macroporeux fonctionnalisés ont été utilisés et testés en catalyse sous flux pour la production de molécules organiques montrant des avantages primordiaux en productivité et sélectivité. De plus, la préparation directe de la matrice polymérique dans des tubes en inox contenant un fritté poreux enlève une étape ultérieure de gainage. Malgré l'intérêt fort des monolithes à base de polymères, ces matériaux montrent des inconvénients d'un point de vue technique : la taille des macropores est limitée à quelques microns (1 - 2 µm), la stabilité chimique et thermique des polymères est limitée, les polymères ont une résistance mécanique faible et leur volume et propriétés peuvent être altérés par gonflement ou raccourcissement du squelette en présence de solvant [117].

I.4.2.3 Les monolithes à base de silice

Les inconvénients liés à l'utilisation de polymères peuvent être surmontés ou minimisés en utilisant des monolithes avec un squelette inorganique tels que les monolithes à base de silice, alumine, oxyde de titane ou zéolithique.

Plusieurs types de monolithes inorganiques existent, notamment des monolithes à base de céramique obtenus par un procédé d'extrusion et développés pour des applications de traitement de gaz d'échappement d'automobile et présentent des macropores millimètriques [123]. Ils ne font pas l'objet de ce travail. Seulement deux types de monolithes inorganiques ont été utilisés efficacement pour la catalyse en chimie fine sous flux avant le début de cette thèse. Ces deux types concernent des monolithes macroporeux à base de silice.

La première famille de monolithes siliciques a été synthétisée pour la première fois par Imhof et al. [124] en 1997 en milieu acide en utilisant une émulsion d'huile dans l'eau (par exemple dodécane/eau stabilisée par des ammoniums quaternaires) comme structurants. La première utilisation de ces matériaux en catalyse a été effectuée par Backov et al. [125] en 2010. Ces monolithes appelés Si(HIPE) (HIPE signifiant, high internal phase emulsion) présentent un volume macroporeux élevé (3 mL g^{-1}). Les macropores sont polydispersés avec des tailles entre 0.5 et 5 µm (figure I.18). Pour certaines synthèses, des mésopores ont également été obtenus dans le squelette d'une taille d'environ 3 nm et les monolithes présentent également une surface spécifique BET de 800 m^2 g^{-1}. Les monolithes Si(HIPE) sont de nature polyvalente, car la surface peut être fonctionnalisée par voie de greffage. La génération d'organo-Si(HIPE) est aussi possible par la voie de co-condensation, en mélangeant des espèces de type $Si(OEt)_3R$ avec du TEOS utilisé dans la synthèse [126].

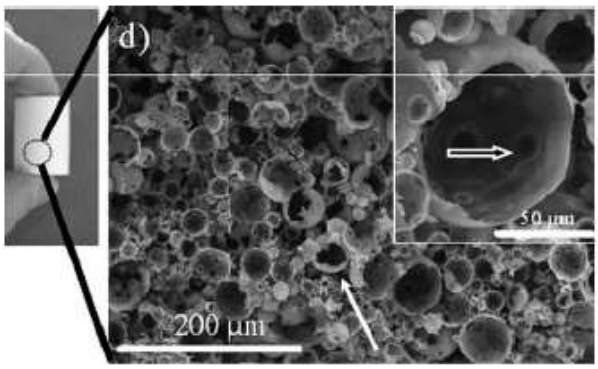


Figure I.18. Si(HIPE) monolithe et image MEB.

Certains de ces monolithes Si(HIPE) fonctionnalisés par des molécules chélatantes ont la capacité de stabiliser des nanoparticules de palladium(0) et ont été utilisés en batch pour la réaction de Mizoroki-Heck où ils montrent des rendements satisfaisants après plusieurs cycles de réaction [127]. Très récemment, ces monolithes ont été fonctionnalisés avec des silanes glycidoxy pour permettre le couplage avec des enzymes, comme la lipase *Candida Rougosa*. Ces biocatalyseurs hybrides montrent des activités catalytiques importantes pour des réactions de transestérification dans des réacteurs batch. Leur utilisation comme microréacteurs sous flux est prometteuse et a permis d'obtenir la conversion des huiles pour une durée de deux mois [128].

La deuxième famille de monolithes siliciques a été développée par Kaji et al. [129]. Ces monolithes sont synthétisés dans un tube en inox d'un mélange comportant du tétraméthoxysilane (TMOS) et du tétraéthoxysilane (TEOS) dans un rapport 1 : 4 dans des condition acide (HCl) [130]. Les monolithes obtenus présentent une distribution de tailles de macropores très large, entre 1 et 30 µm (figure I.19), et sont ensuite fonctionnalisés avec des lipases, comme la *Rhizopus oryzae* lipase F-AP15 par un procédé de coating [131].

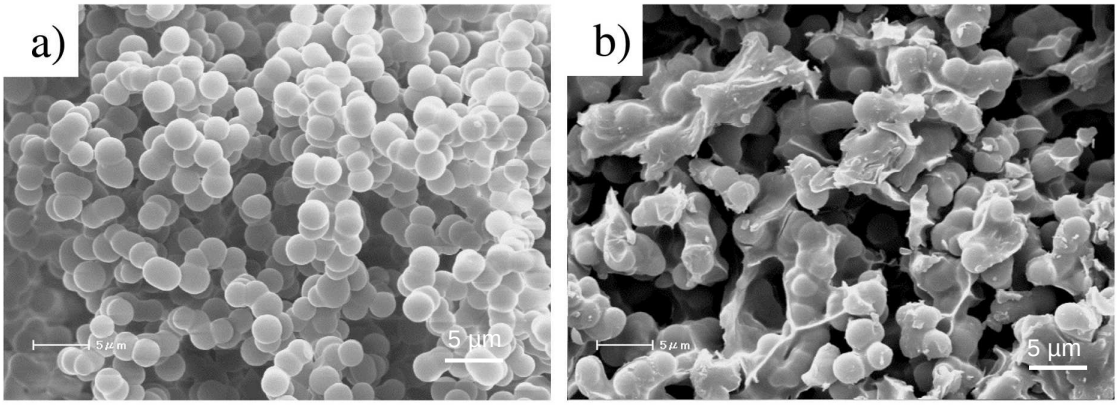


Figure I.19. Images MEB de monolithes siliciques obtenu par procédé sol-gel (a) et après fonctionnalisation avec *Rhizopus oryzae* (b) [131].

Malgré leur morphologie mal contrôlée, ces microréacteurs offrent la possibilité d'augmenter le rendement pour la production d'acides gras de méthylesters par méthanolyse de triglycerides, comme par exemple l'estérification d'huile de colza avec du méthanol pour produire une conversion constante de *n*-hexane quand utilisés sous flux [132]. Une application très intéressante de ces monolithes est le couplage de ces microréacteurs avec des colonnes chirales commerciales (colonne à base de polysaccharides), pour obtenir une synthèse d'esters pure et une séparation chirale en même temps [133].

Les monolithes sur lesquels porte la présente thèse forme une troisième famille de monolithes siliciques. Ces monolithes ont été développés dans l'équipe de Nakanishi en 1992 et leur synthèse sera décrite dans le chapitre III [16]. Ils présentent une structure hiérarchique de pores. La structure présente un système interconnecté de macropores homogènes et ajustables (5 - 10 µm) qui permettent un flux optimal à travers le microréacteur, et de mésopores (6 - 20 nm) dans le squelette, qui permettent une diffusion efficace de molécules.

A partir des années 2000 ces monolithes ont commencés à être utilisés pour des applications en chromatographie où ils montrent des avantages primordiaux comparés à des colonnes remplies avec des particules (lit fixe), typiquement utilisées en chromatographie, tels qu'un transfert de matière augmenté et une perte de charge diminuée [134]. Grâce à ces propriétés, des analyses plus rapides peuvent être effectuées [135]. Aujourd'hui les monolithes siliciques avec des tailles de macropores et de squelettes de 1 à 2 µm sont commercialisés par Merck sous le nom de Chromolith® pour des applications en chromatographie haute performance [136].

I.4.2.4 Les monolithes macroporeux à base de zéolithes

Les zéolithes ont des propriétés catalytiques, d'adsorption et d'échange ionique remarquables, cependant leur mise en forme pour des procédés en flux est délicate.

La formation de monolithes macroporeux à base de zéolithes a été décrite dans la littérature par plusieurs groupes de chercheurs. Certaines approches utilisent des techniques qui emploient des monolithes macroporeux comme structures de base et déposent des cristaux de zéolithe dessus [137]. D'autres approches utilisent des monolithes polymériques ou des structures macroporeuses naturelles pour obtenir de monolithes macroporeux à base de zéolithes après élimination de l'édifice organique [138]. Certains travaux montrent l'utilisation de monolithes siliciques comme source de silice pour la synthèse de zéolithes par une « synthèse assisté par la vapeur » (SAC) [139] ou de monolithes alumines comme source d'aluminium pour la synthèse de zéolithes organisées [140]. Cependant, les monolithes zéolithiques décris dans la littérature n'ont jamais été utilisés en tant que microréacteurs catalytiques sous flux pour la synthèse de produits de chimie fine.

I.4.2.4.1 Les monolithes zéolithiques obtenus par déposition de couches de zéolithes sur des monolithes céramiques

La déposition de couches de zéolithes sur des monolithes préformés se fait le plus souvent sur des monolithes à base de cordiérite qui sont connus pour leur stabilité mécanique. Ces monolithes macroporeux céramiques sont obtenus par extrusion. Pour obtenir une couche de zéolithes sur ces supports monolithiques, deux approches sont fréquemment utilisées : i) la synthèse hydrothermale (croissance de particules de zéolithes sur le support) [141, 142] et ii) la déposition d'une barbotine de particules de zéolithes préalablement broyées qui est ensuite stabilisée par traitement hydrothermal (« washcoating ») [143-147].

La première méthode dispose de l'avantage d'une forte adhérence de la couche formée sur le support, mais elle montre des inconvénients considérables : la complexité de la mise en œuvre et souvent l'obtention de couches très épaisses. Aiello et al. ont par exemple montré la cristallisation *in situ* d'une phase ZSM-5 sur un monolithe à base de cordiérite en forme de nid d'abeille pour la rétention d'hydrocarburants dans des moteurs d'automobile [148]. La synthèse d'un support céramique avec des macropores possédant une distribution étroite de tailles de pores et sa fonctionnalisation successive avec une couche de silicalite-1 a été montrée par Zampieri et al. [137]. La figure I.20 montre le dépôt d'une couche de zéolithes sur un monolithe céramique. Ce support monolithiques est une phase amorphe d'oxycarbure de silicium (SiOC) et a été fabriqué à partir de sphères de polymères (qui jouent le rôle de structurant) et une résine à base de silicone. Une calcination contrôlée permet d'obtenir le monolithe céramique. La formation de la couche de silicalite-1 a été effectuée dans des conditions hydrothermales en utilisant une solution de précurseurs de silice et de TPAOH. Cependant, ces monolithes n'ont jamais été utilisés en tant que microréacteurs catalytiques.

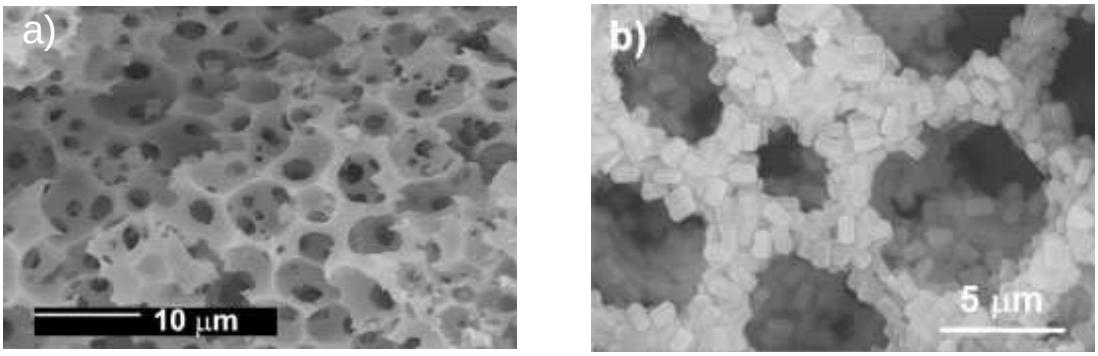


Figure I.20. Image MEB d'un monolithe céramique en oxycarbure de silicium (a) et d'un monolithe céramique avec une couche de silicalite-1 obtenu par Zampieri et al (b) [137].

L'inconvénient de cette approche est que, même si des solutions avec une teneur élevée en aluminium sont utilisées, les rapports Si/Al dans les couches obtenues sont très faibles [149].

Pour la deuxième approche appelée « washcoating », des barbotines de particules d'une taille inférieure à celle des macropores du support sont utilisées [150]. Les avantages les plus importants de cette stratégie sont les distances de diffusion courtes dans le catalyseur obtenu pour les réactifs et la simplicité du procédé, qui comporte une imprégnation du monolithe céramique avec la barbotine suivi par le passage d'air pour enlever le liquide excessif, le séchage et la calcination. La calcination est primordiale pour que la couche déposée soit bien accrochée aux parois du support [151]. Cependant, la stratégie du « washcoating » pour l'obtention de monolithes macroporeux à base de zéolithes, est souvent inefficace et l'utilisation d'un liant devient indispensable [152].

Les stratégies présentées ci-dessus sont attractives, car une grande variété de zéolithes (ZSM-5, MOR, FER, BEA,…) peut être déposée sur le support. Cependant, ces techniques comportent souvent des synthèses en plusieurs étapes qui prennent du temps et dont les teneurs finales en zéolithe sont souvent faibles.

I.4.2.4.2 Les monolithes zéolithiques obtenus à partir des « moules sacrificiels »

La synthèse de zéolithes dans des emplacements définis, par exemple dans les interstices de particules, peut conduire à la formation de matériaux zéolithiques hiérarchiques. Les matériaux zéolithiques qui en résultent sont en quelque sorte le négatif de l'agent précédent des particules. Il est, par exemple, possible d'ajouter des particules de charbon pendant la synthèse des zéolithes, lesquelles sont ensuite calcinées sous air pour obtenir des matériaux zéolithique comportant des mésopores de la taille des particules de charbon employées (figure I.21) [153-155].

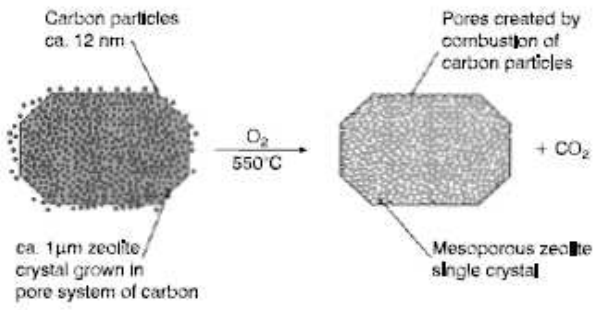


Figure I.21. Synthèse de zéolithes mésoporeuses en utilisant le charbon comme « moules sacrificiels » [156].

Une stratégie similaire a été utilisée par Jacobsen et al. [156] pour obtenir des structures de ZSM-5 hiérarchiques présentant des micro-, méso-, et macropores en utilisant le noir de charbon comme « moule sacrificiel ». Les matériaux qui en résultent sont formés de particules individuelles avec des tailles de 20 - 50 nm qui dans l'ensemble forment une structure macroscopique. Une approche similaire proposée par Zhu et al. [157] consiste à utiliser des glucides comme source de charbon en tant que matrice pour la synthèse de la ZSM-5 ou encore l'utilisation d'aérogels de charbon [158].

Un point de départ similaire a été utilisé par Schüth et al. [138] pour la synthèse de monolithes macroporeux à base de silicalite-1. Ces monolithes ont été obtenus par l'imprégnation d'un premier monolithe polymérique (un monolithe à base de résorcinol-formaldéhyde, comparable avec celui obtenu par Fréchet et al. [159] (voir section I.4.2.1), avec une solution de précurseurs à base de silicalite-1. Une étape de carbonisation mène à un monolithe hybride charbon-zéolite. Une deuxième imprégnation avec la solution de précurseurs de zéolithes suivie par une étape de calcination ont permis d'obtenir un monolithe macroporeux à base de silicalite-1 qui est une copie négative du monolithe de départ (figure I.22). Les monolithes obtenus présentent des macropores d'une taille de 1 - 2 µm et une porosité interparticulaire de 30 – 40 nm. Ces monolithes ont montré une activité et une sélectivité élevées pour le réarrangement de Beckmann du cyclohexanone oxime en ε-caprolactame [138]. Cependant, ces monolithes n'ont été utilisés qu'en poudre après broyage dans des expériences en batch.

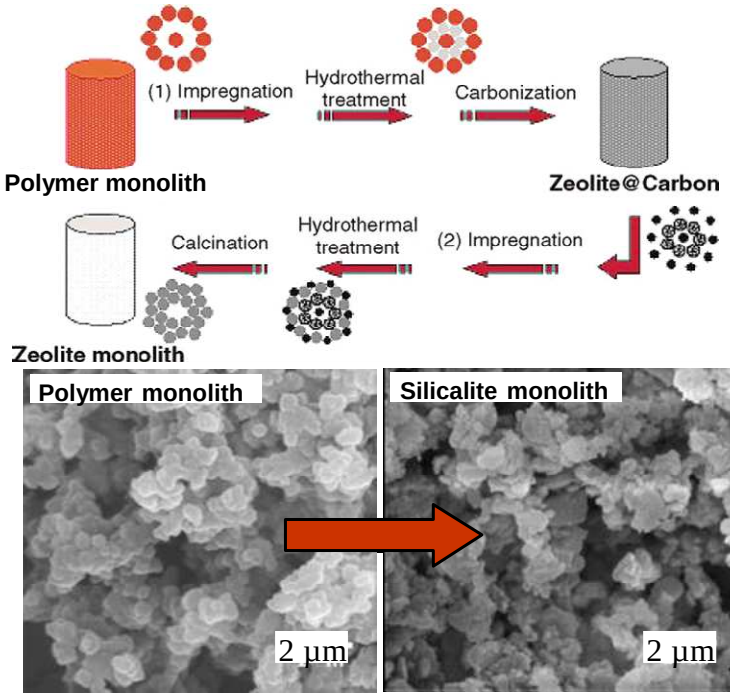


Figure I.22. Monolithes obtenus par Schüth et al. [138].

Par une autre approche Tong et al. [160] ont obtenu des monolithes macroporeux à base de zéolithe beta (BEA) en utilisant un monolithe silicique à porosité hiérarchique comme monolithe parent. Ce monolithe silicique a ensuite été imprégné par une solution de sucrose pour obtenir une copie de celui-ci. Après carbonisation et élimination de la silice par attaque basique le monolithe à base de charbon est imprégné avec une solution de précurseurs de zéolithes et est soumis à un traitement hydrothermal. Une calcination sous air enlève le squelette de charbon et un monolithe en phase BEA est obtenu, présentant des macropores de 2 µm avec une taille de cristaux de BEA de 500 nm environ (figure I.23). Les monolithes obtenus par cette approche n'ont pas été testés en catalyse.

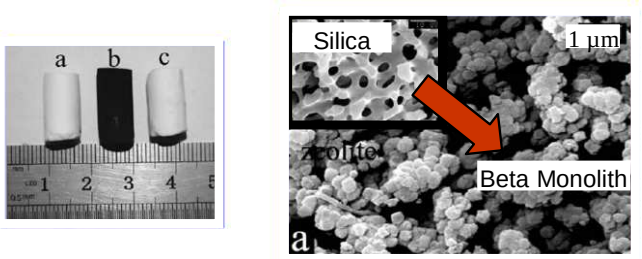


Figure I.23. Monolithe de zéolithe Béta (c) obtenu par Tong et al. à partir d'un monolithe charbon (b) lui-même obtenu à partir d'un monolithe silicique (a) [160].

Une autre solution proposée par Schweiger et al. [161] est de cristalliser des zéolithes (comme la famille de la MFI) dans des céramiques de carbure de silicium comme SiC obtenues à partir de bois comme le rotin de luffa [162]. Ces matériaux sont des copies négatives de la structure macroporeuse des bois utilisés. Cependant, le volume mésoporeux est relativement bas [163]. La faible mésoporosité observée est en fait un artefact et la marche présente dans l'isotherme d'azote est liée à la signature de la silicalite-1 qui montre un phénomène de réorganisation de la molécule d'azote dans les micropores de la zéolithe [164].

Les inconvénients liés à la fabrication de monolithes par synthèse dans des endroit définis sont leur complexité de fabrication. Une voie qui ne se base pas sur des « moules sacrificiels » a par exemple été développée dans l'équipe de Lei [165]. Leur synthèse repose sur l'utilisation d'un monolithe préfabriqué à base de silice qui est ensuite transformé par un traitement hydrothermal en phase zéolithique. Des monolithes type BEA et ZSM-5 ont été obtenus en imprégnant le monolithe silicique avec une solution consistant en une source d'aluminium et de TPAOH (ou ETAOH pour la phase BEA). Les monolithes obtenus présentent des macropores d'une taille de 2 µm [166]. Le monolithe à base de ZSM-5 a été testé en catalyse sous forme de poudre dans un réacteur lit fixe pour le craquage de 1,3,5-triisopropylbenzène, et montre une vitesse de réaction trois fois supérieure à celle obtenue avec une colonne remplie avec des grains de ZSM-5. Cependant, la sélectivité des produits obtenus est médiocre.

I.4.2.4.3 La synthèse de monolithes zéolithique par condensation de sphères de zéolithes creuse

Une dernière stratégie pour la synthèse de monolithes zéolithiques à porosité hiérarchique consiste en la formation de sphères de zéolithes creuses qui sont dans un deuxième temps condensées pour former des objets macroscopiques tels que des monolithes (figure I.24) [167].

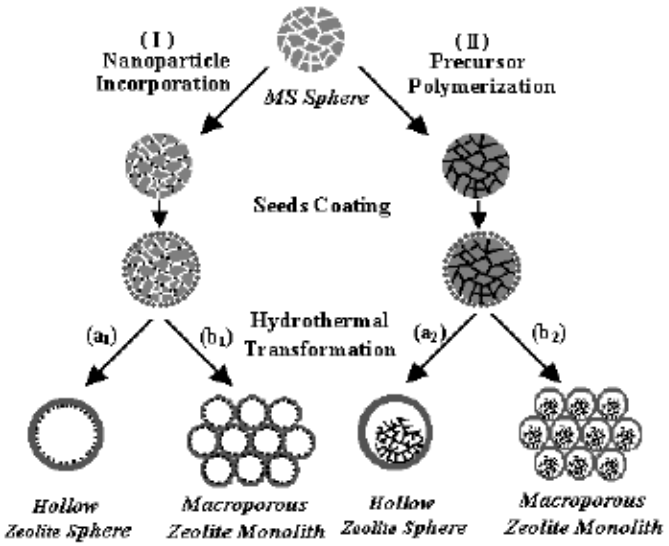


Figure I.24. Illustration schématique de la synthèse de sphères creuses de zéolithes et l'obtention de monolithes en phase zéolithique [167].

Les sphères de zéolithes sont dans un premier temps formées par un procédé « layer-by-layer » en alternant le dépôt de nanoparticules de zéolithes et de polyélectrolytes sur la surface d'une sphère de polymère poreuse qui agit comme « moule sacrificiel » [168, 169]. Le traitement hydrothermal en présence de TPAOH permet l'obtention de sphères non agglomérées de silicalite-1. En revanche, si l'on emploie du TEOS dans la synthèse, les sphères s'agglomèrent et forment des structures macroscopiques telles que des monolithes.

Des espèces hôtes peuvent être introduites dans les sphères de polymères avant le dépôt des nanoparticules de zéolithes. Ces espèces hôtes peuvent être des nanoparticules d'oxydes de métaux qui après traitement hydrothermal seront encapsulées dans les sphères zéolithiques [170]. Ainsi une deuxième fonction catalytique peut être introduite dans le matériau.

Malgré la simple fonctionnalisation de ces matériaux par encapsulation de sites actifs dans les sphères de zéolithe, le plus grand inconvénient reste la faible interconnectivité de porosité. Une utilisation en tant que microréacteur en flux devient ainsi impossible.

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les fondements du présent travail. Nous avons introduit le procédé sol-gel pour la formation de monolithes siliciques à porosité hiérarchique ainsi que les zéolithes. Nous avons décrit l'état de l'art de la catalyse sous flux en utilisant des réacteurs monolithiques macroporeux. Il existe, notamment, deux types de monolithes à base de polymères développés dans les équipes de Fréchet [159] et de Kirschning [115] qui ont été utilisés abondamment pour la catalyse en chimie fine. Ces matériaux monolithiques sont une alternative très intéressante aux méthodes utilisées en catalyse hétérogène. Dans ces derniers cas les réactions sont mises en œuvre dans des réacteurs dit « batch » ou « lit fixe ». Les monolithes macroporeux à base de polymères ont démontrés une mise en œuvre simple, diminuant les inconvénients liés aux réacteurs batch et lit fixe. Surtout leur faible perte de charge des monolithes autorise l'emploi de hauts débits ainsi que leur fin squelette réduit les phénomènes de transfert de matière.

Les monolithes polymérique présentés dans cette partie pour la mise en œuvre de réactions en flux comportent plusieurs inconvénients déjà énumérés, notamment le gonflement du squelette ainsi qu'une faible stabilité thermique et mécanique.

Les monolithes présentés à base de zéolithes reposent souvent sur des synthèses compliquées et longues. Ces monolithes zéolithique n'ont jamais été utilisés pour la catalyse de chimie fine en flux.

Dans les chapitres à venir nous allons d'abord décrire la synthèse de monolithes siliciques à porosité hiérarchique qui, par la suite, seront fonctionnalisés avec des fonctions organiques, inorganiques et métalliques et seront ensuite utilisés pour des réactions catalytiques en flux. Puis, nous décrirons la synthèse de monolithe à base de zéolithes par une stratégie appelé transformation pseudomorphique. Ces derniers seront utilisés pour des réactions catalytiques et pour l'échange ionique avec une application prometteuse en tant que décontaminateurs d'effluents radioactifs.

Chapitre II : Techniques de caractérisation et méthodologie

II.1 Techniques de caractérisation

L'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux catalytiques est indispensable pour obtenir des informations sur leur structure, leur morphologie, leur composition, leur environnement chimique et leur réactivité.

II.1.1 La volumétrie d'adsorption/désorption d'azote

L'analyse d'adsorption de molécules de gaz (par exemple d'azote) dans un matériau est une technique répandue pour la caractérisation des structures poreuses [171, 172]. En enregistrant les isothermes d'adsorption et de désorption, il est possible d'obtenir des donnés essentielles comme la surface spécifique, la taille de pores, la distribution de la taille de pores, le volume poreux accessible et la polarité de surface.

Le procédé d'adsorption, a lieu lorsqu'un solide est exposé à un gaz. Dans ce cas, le solide se comporte comme un « adsorbant » et les molécules de gaz comme des « adsorbats ». Le gaz à l'équilibre avec l'adsorbat est considéré comme un « adsorptif ». La discussion suivante se concentrera sur la physisorption, c'est-à-dire dans le cas où l'adsorbat est en interaction par des forces van der Waals (comme les forces dipolaires, les forces de dispersion de London, ou les liaisons hydrogène) avec la surface.

Les deux méthodes principales pour la détermination des isothermes d'adsorption sont les techniques volumétriques et gravimétriques. Dans les deux cas, l'adsorbant est maintenu à une température constante qui est normalement le point d'ébullition (ou aux alentours de celui-ci) de l'adsorptif. En augmentant progressivement la pression de l'adsorptif suivi par un équilibrage du système, l'augmentation du nombre de molécules qui sont adsorbées à la surface du solide est mesurée. Dans le cas des systèmes gravimétriques, la quantité de molécules adsorbée est suivie par l'augmentation de la masse du système après chaque étape. Dans le cas des systèmes volumétriques, les quantités de gaz adsorbé sont calculées par comparaison de la pression mesurée avec le changement de pression attendu en absence de l'adsorbant.

Dans une isotherme typique, la quantité de matière adsorbée et désorbée est tracée en fonction de la pression partielle de l'adsorptif. Les isothermes d'adsorption sont classées en six types différents de I à VI selon IUPAC [173] (figure II.1), chaque type est représentatif d'un type de matériau (tableau II.1).

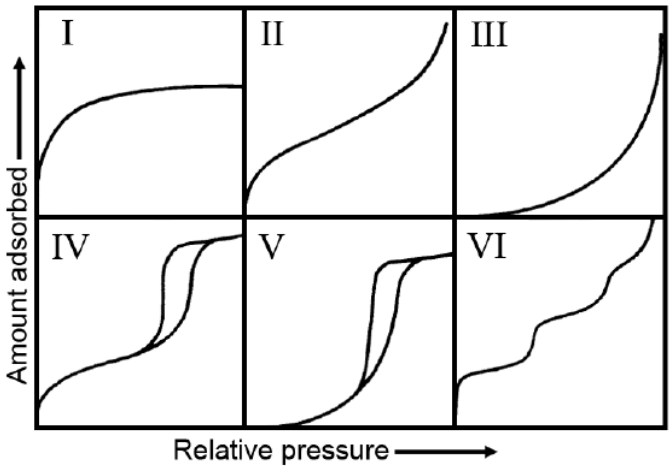


Figure II.1. Isothermes d'adsorption/désorption de types I à VI.

Tableau II.1. La classification des types d'isothermes d'adsorption/désorption.

Type	Interprétation
I	Isothermes de chimisorption ou de physisorption des matériaux microporeux, un plateau est atteint après un remplissage à basse pression des micropores.
II	Matériaux macroporeux avec des énergies d'adsorption élevées.
III	Matériaux non-poreux ou macroporeux avec des énergies d'adsorption faibles.
IV	Matériaux mésoporeux avec des énergies d'adsorption élevées.
V	Matériaux mésoporeux avec des énergies d'adsorption faibles.
VI	Plusieurs possibilités, dont plusieurs tailles des pores et plusieurs énergies de surface.

Dans la figure II.2 une isotherme typique d'un matériau mésoporeux (type IV) est montrée.

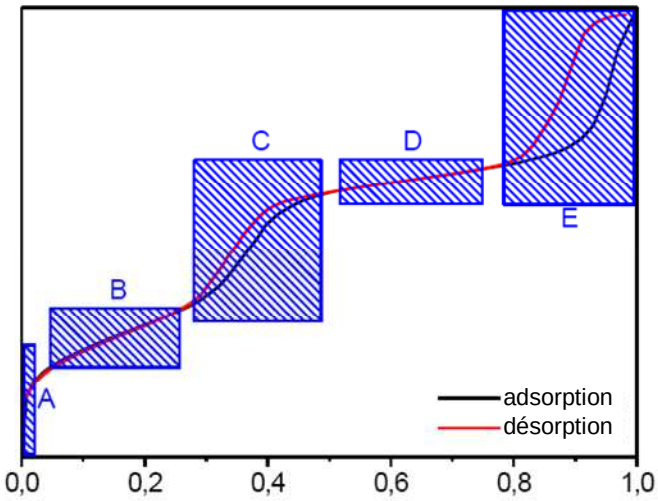


Figure II.2. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote typiques d'un matériau mésoporeux (type IV).

Les étapes A – E peuvent être attribuées aux phénomènes suivants :

A : Une monocouche de molécules d'adsorbat est formée sur la surface interne à des pressions relatives p/p_0 basses.

B : Formation de multi-couches.

C : Remplissage de mésopores (condensation capillaire).

D : La surface restante externe est recouverte.

E : Condensation de l'adsorbat dans des pores interparticulaire entre petites particules.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196 °C ont été obtenues sur des appareils Micrometrics TRISTAR et ASAP 2010/2020. Les échantillons sont préalablement dégazés à environ 0.5 Pa à 100°C ou 250°C (en fonction de la nature de l'échantillon) pendant 8 h minimum pour éliminer l'eau contenue dans le solide et libère la porosité.

II.1.1.1 La surface spécifique BET

Les isothermes d'adsorption/désorption peuvent être décrites par des modèles différents. La méthode principale utilisée dans l'étude de matériaux poreux est la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

La BET est basée sur des hypothèses simplificatrices afin d'élargir le modèle de Langmuir [172] à une adsorption de couche multimoléculaire. Pour des pressions partielles faibles ($0.05 < p/p_0 < 0.35$) l'équation BET peut être exprimée dans une forme linéaire (équation II.1).

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C}(p/p_0) \qquad \textbf{(Equation II.1)}$$

avec : - p/p_o : pression relative ; p_o est la pression de saturation de l'adsorptif
- n : quantité d'adsorbat
- n_m : capacité monocouche
- C : constante BET

En traçant $(p/p_o)/n(1-p/p_o)$ en fonction de p/p_0, une corrélation linéaire est obtenue dans un certain domaine de pression avec une pente égale à $(C-1)/n_mC$ et une ordonnée à l'origine de $1/n_mC$. En utilisant ces données ainsi que l'aire de la section transversale d'une molécule d'adsorbat, la surface spécifique de l'adsorbant peut être calculée. Les valeurs de p/p_o pour lesquelles une linéarité est observée dans le tracé de la courbe BET dépendent du système et de la température opérationnelle et se repère pour des matériaux mésoporeux, en général entre 0.05 et 0.35 p/p_0. Pour déterminer la région exacte de linéarité il est nécessaire d'utiliser une méthode développée par Rouquerol et al. [174], en tançant $V(1-p/p_0)$ en fonction de p/p_o. La courbe obtenue montre une région de linéarité pour certaines valeurs p/p_0. Ces valeurs sont ensuite utilisées dans l'équation de BET pour déterminer la surface spécifique.

II.1.1.2 Le diamètre des pores

Les propriétés physiques de molécules changent lorsqu'elles sont introduites dans un système poreux. La condensation capillaire peut avoir lieu avant la pression de saturation d'un gaz. L'équation de Kelvin[169, 170] donne une corrélation thermodynamique entre la

pression relative p/p_0 et le rayon réduit (rayon de Kelvin) r_k pendant la condensation dans les pores :

$$r_k = \frac{-2\gamma V_L}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \qquad \textbf{(Equation II.2)}$$

avec : - γ : tension de surface de l'adsorbat

- V_L : volume molaire

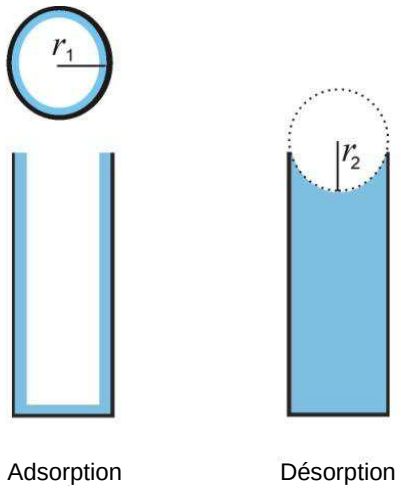


Figure II.3. Adsorption et désorption dans un pore.

Le rayon r_k décrit la courbure du film d'adsorbat sur la surface relié au rayon de pores r_1 et au rayon du ménisque r_2 dans le pore rempli (figure II.3).

$$\frac{2}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \qquad \textbf{(Equation II.3)}$$

Pour l'adsorption r_2 devient infini, ainsi r_k est égal à $2r_1$. Pour cette raison on utilise en général les courbes de désorption pour calculer la taille des pores.

Selon le modèle développé par Barret, Joyner et Halenda (BJH) le diamètre de pores est calculé en se basant sur l'équation de Kelvin. Le rayon d'un pore cylindrique r_p est égal au rayon de Kelvin r_k augmenté de l'épaisseur t de la monocouche adsorbée :

$$r_p = r_k + t \qquad \textbf{(Equation II.4)}$$

L'épaisseur *t* est calculée en utilisant la densité du liquide adsorbé. L'équation de De Boer associe à l'épaisseur de la couche adsorbée avec la pression relative dans les isothermes de sorption d'azote :

$$t = \frac{K}{\log(\frac{p}{p_0}) + 0.034} \qquad \textbf{(Equation II.5)}$$

avec : - K : Constante

Il a été démontré que les diamètres de pores obtenus par l'approche BJH ne sont pas exacts quand il s'agit de pores de petite taille. Pour des systèmes mésoporeux avec une taille des pores d'environ 4 nm, le diamètre de pores calculé par la méthode BJH est en général diminué de 20 % en comparaison avec la valeur obtenue avec des techniques alternatives comme la microscopie électronique à transmission (TEM). Cette différence est due, entre autre, à l'omission du changement de valeur de la tension de surface en fonction de la taille de pores.

II.1.2 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) [175] est une méthode de caractérisation qui peut être utilisée pour l'identification des phases cristallines et la détermination de certaines propriétés structurelles, telles que la disposition des atomes, la taille des grains, l'orientation préférentielle et l'identification de défauts dans la structure.

La méthode conventionnelle pour la production des rayons X est de bombarder une cible avec des électrons d'une énergie élevée. Par des interactions avec la cible, la vitesse des électrons est diminuée et une partie de leur énergie est irradiée comme un spectre continu qui s'appelle « rayonnement continu de freinage ». Selon la composition élémentaire de la cible, il existe aussi des pics très fins et caractéristiques dans le spectre qui sont dus à la fluorescence des rayons X. Dans ce procédé, l'impact des électrons primaires crée une vacance dans une sphère basse d'un atome. Les électrons qui se trouvent dans des orbitales plus éloignées peuvent ainsi occuper les vacances et l'énergie en excès est libérée comme des photons des rayons X. En appliquant des filtres, une énergie définie peut être isolée pour

obtenir une radiation monochromatique. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de l'Ångström, qui est équivalent à la distance entre les atomes d'un solide. Le diffractogramme de rayons X obtenu par l'interférence constructive et destructive des rayons X avec une famille de plans parallèles permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline du solide étudié (figure II.4).

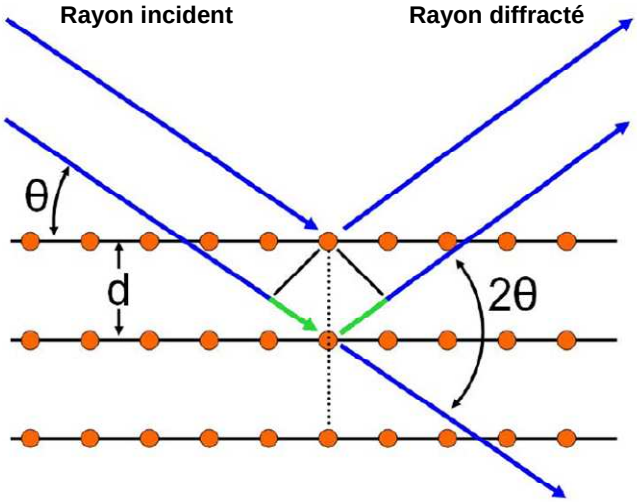


Figure II.4. Illustration de la relation de Bragg. L'interférence constructive est atteinte si la différence du chemin (marquée en vert) est un multiple entier de la longueur d'onde du rayon X incident.

Les conditions dans lesquelles une interférence constructive est observée sont décrites par la relation de Bragg (équation II.6).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad \textbf{(Equation II.6)}$$

avec : - n : l'ordre de l'interférence
- λ : longueur d'onde du rayon X
- d : distance entre deux plans de diffraction
- θ : angle d'incidence

Les familles de plans de diffractions sont indexées selon les indices de Miller (hkl) et décrivent leur position.

Les échantillons en poudre sont constitués de cristaux qui sont orientés arbitrairement, en conséquence, les motifs de diffraction sont crées par une série de cônes de tous les plans

qui satisfont l'équation de Bragg. Les diffractogrammes en poudre permettent une identification rapide d'une phase cristalline par comparaison avec une base de données.

La largeur d'un pic à mi-hauteur dans le diffractogramme contient des informations concernant la taille moyenne des cristaux. Pour de petits cristaux, l'élargissement des pics est causé par l'interférence destructive incomplète des rayons X déphasés. La taille moyenne des cristaux peut être calculée par l'équation de Debye-Scherrer (équation II.7). Puisque les résultats sont basés sur le volume, des petites quantités de grandes particules influencent fortement la taille moyenne des particules.

$$D = \frac{180}{\pi} \frac{K\lambda}{\cos\Theta \cdot \sqrt{FWHM^2 - s^2}} \qquad \textbf{(Equation II.7)}$$

avec : - D : taille des cristaux
- K : constante de Scherrer (en général 0.89)
- λ : longueur d'onde
- $FWHM$: largeur du pic à mi-hauteur
- s : largeur du pic de l'étalon à mi-hauteur
- θ : angle d'incidence

La largeur à mi-hauteur résiduelle correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de l'échantillon soustrait de la largeur instrumentale, c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur d'un pic étalon, choisi à proximité du pic considéré. L'étalon externe possède une taille des cristallites supérieure à 2000 Å. L'échantillon de référence utilisé comme étalon est un monocristal de corindon (BRÜKER AXS Korundprobe 51,5 x 8,5).

Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre de type BRUKER D8 Advance, utilisant la raie Kα du cuivre pour une longueur d'onde λ = 1.5405 Å. Pour les échantillons à base de zéolithes, les diffractogrammes ont été enregistrés de 4 à 50° en 2θ par pas de 0.02° et 2 s par pas.

II.1.3 La microscopie électronique

En microscopie, des distances d sont résolues si :

$$d \geq \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \qquad \textbf{(Equation II.8)}$$

Avec : - $n\sin\alpha$: ouverture numérique

- α : demi-angle de l'ouverture de l'objectif.

L'augmentation de α entraine une résolution maximale de $d_{min} = \lambda/2$. La lumière visible atteint une résolution de d_{min} = 200 nm environ. La diminution de λ apporte de meilleures résolutions. Les électrons ont une longueur d'onde considérablement plus petite que la lumière visible. La longueur d'onde des électrons accélérés à 100 kV est de 0.004 nm, donc ~10^5 fois plus petite que pour la lumière visible. Cependant, il faut considérer que certaines aberrations empêchent à la microscopie électronique d'atteindre la résolution maximale prédite par le nombre d'Abbe (normalement utilisée dans la microscopie optique pour déterminer la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde).

Deux types de microscopies électroniques sont fréquentèrent utilisées : la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [176] et la Microscopie Electronique à Transmission (MET) [177].

II.1.3.1 La microscopie électronique à balayage

Le principe de travail d'un microscope électronique à balayage (MEB) est présenté dans la figure II.5. Les électrons sont émis par un canon à électrons (par exemple un filament de tungstène) et accélérés par une tension élevée. Plusieurs lentilles condensatrices concentrent les électrons jusqu'à ce que ceux-ci deviennent un faisceau cohérent avec un diamètre d'environ 2 – 10 nm qui heurte l'échantillon. Le balayage de l'échantillon se fait par plusieurs bobines électromagnétiques qui détournent le faisceau. Les lentilles objectives concentrent le faisceau sur la partie désirée de l'échantillon.

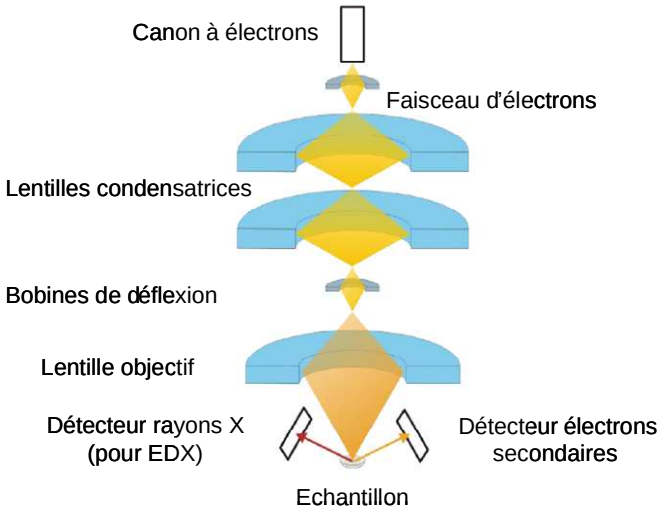


Figure II.5. Le chemin des électrons dans un MEB de la génération des électrons à la surface de l'échantillon.

Plusieurs interactions peuvent avoir lieu lorsque les électrons heurtent la surface de l'échantillon (figure II.6). Les électrons primaires peuvent déloger des électrons secondaires de l'échantillon en transférant leur énergie à l'échantillon par dispersion inélastique. Le signal généré par la détection des électrons secondaires est amplifié et une intensité de pixels proportionnelle au nombre d'électrons émis est obtenue.

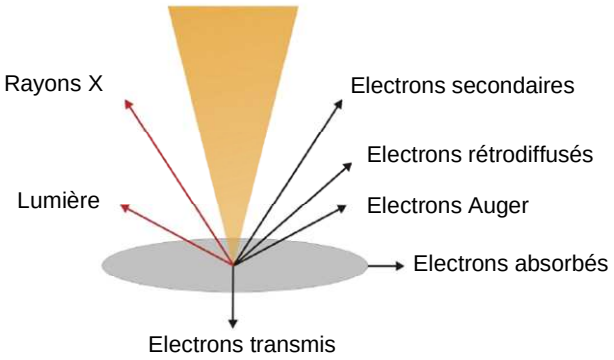


Figure II.6. Les interactions possibles entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés, qui résultent de la dispersion élastique avec le noyau atomique, donnent des informations sur la composition de l'échantillon. La quantité d'électrons secondaires et rétrodiffusés dépend de la tension de l'accélération du faisceau primaire d'électrons et de la morphologie de l'échantillon.

La collision d'électrons primaires avec des électrons de l'intérieur des atomes de l'échantillon résulte en des états atomiques excités. La réoccupation des vacances par des

électrons d'orbitales extérieures conduit à l'émission de rayons X avec des distributions caractéristiques de longueur d'onde pour les éléments qui sont contenus dans le solide étudié. Pour cette raison, le MEB nous aide à obtenir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un échantillon.

II.1.3.2 L'analyse EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry)

L'EDX est une technique de microanalyse chimique utilisée conjointement avec un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau de photons X. Sous l'effet de cet impact, des électrons de niveaux énergétiques atomiques de différents éléments sont émis et sont analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique (E_C) est mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison (E_L) des électrons dans les différentes orbitales concernées ce qui permet de remonter à la composition des échantillons :

$$h\nu = E_C + E_L \qquad \textbf{(Equation II.9)}$$

Les analyses ont été réalisées sur un appareil FEI Quanta 200F (15 kV) en rétrodiffusion.

II.1.3.2 La microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet l'observation des caractéristiques structurales et micro-texturales des échantillons. Cette technique a été utilisée pour la caractérisation de la morphologie et de la texture des matériaux. Les échantillons sont d'abord légèrement broyés dans un mortier en agate puis dispersés dans de l'éthanol absolu à l'aide d'un bain à ultrasons. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur une grille qui est ensuite séchée sous cloche à température ambiante. Les observations sont réalisées sur un microscope électronique à transmission Jeol 1200 EX II avec une tension de 100 kV. Les clichés sont obtenus sur plan film avec des grossissements entre 20 000 et 120 000 (avec et sans diaphragme objectif).

II.1.4 La RMN du solide

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) [178] est une technique d'analyse inventée par les physiciens F. Bloch et E. M. Purcell dans les années 1930. Les deux physiciens lauréats en 1952 du prix Nobel pour l'importance capitale de leur invention dans le domaine de la spectroscopie.

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'environnement chimique de certains isotopes nucléaires, c'est-à-dire le nombre de coordination, la symétrie locale et les liens chimiques. Pour des noyaux atomiques qui ont des moments dipolaires constants, l'orientation des leurs moments magnétiques est limitée à des niveaux discrets quand un champ magnétique est appliqué. En appliquant des rayons électromagnétiques de fréquences spécifiques, la transition entre les niveaux peut être induite si la condition de résonance est satisfaite (équation II.10).

$$\omega = \gamma B_{loc} = \gamma(B_0 + B_{int}) \qquad \textbf{(Equation II.10)}$$

avec : - ω : fréquence du rayon électromagnétique en condition de résonance
- γ : rapport gyromagnétique
- B_{loc} : champ magnétique local autour du noyau atomique
- B_0 : champs magnétique extérieur appliqué
- B_{int} : champ interne de l'environnement électronique et les moments magnétiques ambiants

La différence obtenue entre le champ magnétique local et le champ appliqué extérieur permet d'obtenir des informations sur l'environnement électronique et chimique du noyau atomique. Dans la RMN du solide, les interactions dipolaires entre le moment magnétique et les noyaux à proximité entrainent un élargissement des pics dans le spectre. Une technique commune pour éviter cet effet anisotropique est de faire tourner l'échantillon à un angle de 54.7° par rapport au champ électrique, c'est-à-dire la rotation à l'angle magique (RMN MAS).

Par exemple, en RMN MAS de ^{29}Si, les échantillons siliciques fonctionnalisés, six pics sont typiquement observés [179]. Les pics Q^n sont rapportés à l'atome Si connecté à autres atomes de Si par une liaison oxygène et à (4-n) groupements hydroxyles. Les pics T^n indiquent que l'atome Si est connecté à un groupement organique R.

[Q4] : **Si**$(OSi)_4$	(109 ppm)
[Q3] : **Si**$(OSi)_3(OH)$	(100 ppm)
[Q2] : **Si**$(OSi)_2(OH)_2$	(94 ppm)
[T3] : R**Si**$(OSi)_3$	(-66 ppm)
[T2] : R**Si**$(OSi)_2(OH)$	(-56 ppm)
[T_1] : R**Si**$(OSi)(OH)_2$	(-46 ppm)

Le décalage chimique des pics T dépend de la nature de la liaison Si-C. Ainsi différents groupes fonctionnels peuvent être distingués. Les concentrations dans le solide sont déduites par intégration des pics.

L'acquisition des spectres est effectuée en MAS HPDEC. Les temps de relaxation sont très longs dans ces conditions, et il faut utiliser un temps de répétition suffisamment long pour avoir une analyse quantitative des pics. Les conditions utilisées sont celles mises au point dans une étude précédente au sein du laboratoire [180]. L'impulsion appliquée est de $\pi/6$ avec un temps de répétition de 60 s. Le pulse de $\pi/6$ est utilisé afin de diminuer le temps de relaxation nécessaire entre deux phases. Dans ces conditions, il a été montré que 60 s est un temps suffisamment long pour avoir une analyse quantitative.

Les spectres RMN MAS de ^{27}Al on été enregistré avec une impulsion de $\pi/12$ avec un temps de répétition de 60 s.

II.1.5 La TPD d'ammoniac

La désorption à température programmée d'ammoniac (TPD NH_3) permet d'évaluer le nombre et la force des sites acides présents dans un solide. Les mesures d'acidité ont été effectuées en utilisant comme molécule sonde l'ammoniac qui est une base moyenne et qui permet de doser tous les sites acides du solide. Les analyses ont été réalisées sur un appareil Micrometrics AutoChem II 2910. Les solides ont été activés sous air (10°C min^{-1} jusqu'à 550°C) puis refroidis à 100°C, et l'adsorption d'ammoniac sur le solide est réalisée pendant 45 minutes à l'aide d'un mélange constitué de 95% d'hélium et de 5% d'ammoniac. Les espèces physisorbées sont évacuées grâce à un flux d'hélium (50 mL min^{-1}) pendant 120 minutes. La désorption d'ammoniac chimisorbée est réalisée sous flux d'hélium grâce à une montée en température de 10°C min^{-1} de 100 à 600°C. La quantité d'ammoniac désorbée est

ensuite tracée en fonction de la température. Une désorption d'ammoniac à 200°C montre des sites acides faibles, alors qu'une désorption vers 500°C révèle la présence de sites acides forts.

II.1.6 La spectroscopie infrarouge après adsorption de pyridine

Cette technique, permet d'évaluer la nature et la force des sites acides présents sur un solide.

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur un appareil de type BRUKER VECTOR 22 en utilisant une cellule en verre possédant des fenêtres en KBr.

L'échantillon (environ 100 mg) après avoir été mis sous forme de pastille autosupportée à l'aide d'une presse (76 MPa pendant 5 min) est introduit dans la cellule et traité à 450°C sous vide pendant 12 h. Après retour à 150°C, on adsorbe sur le solide une faible quantité de pyridine (pression de 5 mmHg) et on réalise un premier spectre pour vérifier l'excès de pyridine (présence de pics correspondant à de la pyridine physisorbée). L'échantillon est ensuite remis sous vide à la même température pendant 30 min pour éliminer la pyridine physisorbée. La pyridine chimisorbée sur les sites acides du catalyseur est ensuite désorbée grâce à une montée en température jusqu'à 450°C de l'échantillon. Durant cette montée en température, un spectre infrarouge de l'échantillon est pris tous les 50°C.

Cette technique, de même que la TPD, permet de comparer la force des sites acides des matériaux, qui est ici donnée par la température de désorption de la pyridine. Mais l'analyse infrarouge des modes de vibration de la pyridine permet, en plus, de déterminer la nature des sites acides (Brønsted ou Lewis). L'apparition de bande caractéristique de la pyridine dans le domaine de longueur d'onde allant de 1700 à 1400 cm^{-1}, permet de déduire la nature différente des interactions de la pyridine avec le solide, donc celles avec les sites acides (figure II.7).

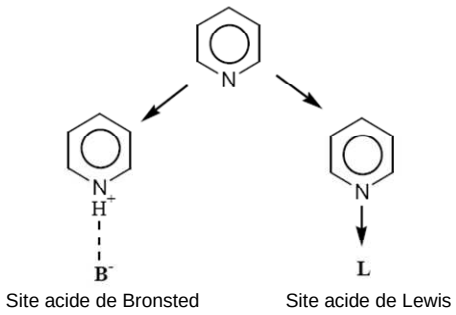


Figure II.7. Interactions entre la pyridine et les sites acides.

De plus, en comparant les surfaces d'un pic pour deux solides différents, on peut comparer le nombre de sites, donc aussi utiliser cette technique comme une technique quantitative. L'ensemble des bandes de vibrations utilisées est détaillé dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Attribution des bandes de vibrations Infra-Rouge des principales liaisons entre la pyridine et les sites acides [181, 182].

Pyridine coordonnée aux	Longueur d'onde (cm^{-1})
Sites de Brønsted et sites de Lewis	1623
Sites de Brønsted	1596
Sites de Brønsted	1545
Sites de Brønsted et sites de Lewis	1492
Sites de Lewis	1455
Sites de Brønsted	1446

II.1.7 L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) nous donne la possibilité de détecter des changements de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. L'échantillon est chauffé selon des rampes programmées. Les changements de masse qui se produisent sont déterminés à l'aide d'une balance et sont enregistrés. Le changement de masse est normalement causé par évaporation ou décomposition des composants volatiles contenus dans l'échantillon ou par des procédés d'oxydation ou de réduction. Pour des matériaux poreux l'ATG est d'une grande importance, car elle permet de quantifier la quantité d'eau et des molécules organiques contenues à l'intérieur des pores ayant servi à la structuration de la porosité ou de définir la quantité de molécules greffées. Par ailleurs, l'ATG

indique la température à laquelle les molécules organiques hôtes sont éliminées et donc de déterminer la stabilité thermale d'une structure hybride organique/inorganique.

Les analyses d'ATG ont été réalisées avec un appareil NETZSCH Iris TG 209C. Le traitement thermique utilisé communément pour l'analyse de matériaux hybride (silicique/organique) est une rampe de température de 25°C à 900°C sous flux d'air. La vitesse de montée en température est de 10°C par minute pour tous les échantillons.

Le tableau II.3 montre les températures et les causes de pertes de masse détectées.

Tableau II.3. Température de perte de masse et cause.

Température	Cause
100-150°C	Déshydratation
150-450°C	Décomposition du tensioactif ou de composés organiques greffés
>450°C	Déshydroxylation de la surface de silice

II.1.8 L'analyse élémentaire

Cette technique de caractérisation permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et espèces moléculaires. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central d'analyse du CNRS à Vernaison (Solaize) par spectroscopie de masse couplée avec un plasma inductif (ICP-MS). Les échantillons subissent d'abord une minéralisation complète en solution aqueuse, par une attaque acide oxydante à chaud (en présence d'acide fluorhydrique pour dissoudre la silice). Le dosage est ensuite effectué sur un appareil à émission atomique à plasma et couplage inductif (Spectro IPC Spectroflamme-D).

Les éléments qui ont été dosés sont respectivement le silicium, l'aluminium, le sodium, le potassium et le palladium. Les résultats sont obtenus sous forme de teneurs massiques et les précisions des analyses sont de l'ordre de 0.5% pour tous les éléments dosés.

II.1.9 La porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure permet d'obtenir des informations sur la taille de grands mésopores (> 6 nm) et de macropores jusqu'à 400 µm contenus dans un solide ainsi que leur volume respectif. Les analyses par intrusion de mercure ont été effectuées avec l'appareil Micrometrics Autopore 9220. Les échantillons sont dégazés à température ambiante. Pour tous les échantillons, au moins deux cycles d'intrusion/extrusion ont été effectués.

Pour effectuer l'analyse de porosimétrie l'échantillon est placé dans un pénétromètre est ensuite mis en contact avec le mercure. Le mercure est un liquide non mouillant pour presque tous les solides et doit par conséquent être forcé à l'intérieur des pores. La pression à laquelle le mercure entre dans les pores est proportionnellement réciproque à la taille d'ouverture des pores. En augmentant la pression, le mercure est forcé à entrer dans les pores et le diamètre des pores qui peuvent être remplis avec le mercure diminuent tandis que la quantité totale de mercure augmente. Le changement en volume de mercure mesuré est proportionnel au volume d'intrusion. Le volume d'intrusion est enregistré en fonction de la pression ou de la taille des pores.

La détermination de la taille des pores est basée sur le comportement d'un liquide non mouillant dans un capillaire. Un liquide ne peut pas entrer dans un petit pore avec un angle de mouillage supérieur à 90°, dû à la tension de surface (dépression capillaire), qui peut être surmontée en exerçant une pression externe. L'interprétation des donnés de porosimétrie au mercure est normalement basée sur l'équation de Washburn :

$$P = -\frac{2\sigma\cos\theta}{r} \qquad \textbf{(Equation II.11)}$$

avec : - P : la pression appliquée
- σ : la tension de surface
- r : le rayon des pores
- θ : l'angle de contact entre le liquide et le solide

Par conséquent, les tailles des pores sont obtenues en traçant le volume intrus de mercure dans les pores en fonction de la pression appliquée.

La signature de toutes les courbes de porosimétrie au mercure est l'obtention d'une hystérèse entre les domaines d'intrusion et d'extrusion.

II.1.10 La tomographie des rayons X

Pour l'analyse de la morphologie interne des monolithes, l'appareil « X-ray microtomograph Skyscan 1172 » a été utilisé. Celui-ci permet de produire des images jusqu'à 8000 x 8000 pixels sur chaque plaquette et permet une détectabilité isotropique jusqu'à 0.7 µm. Les projections bruts des images rayons-X sont convertis en blocs d'images RIFE en utilisant NRecon. Les données obtenues sont visualisées en utilisant Avizo Fire Edition pour prédire les propriétés de flux critiques par visualisation. La « Computed Tomography Porosity » permet la détermination de l'homogénéité de la porosité locale récoltée en blocs virtuels. Chaque échantillon virtuel est assumé comme étant un volume élémentaire représentant l'espace extrait avec des propriétés similaires. La variation de la porosité locale est analysée sur toute la section intérieure du monolithe. Ces caractérisations par tomographie ont été réalisées à Pau en collaboration avec P. Creux.

II.2 Méthodologie de travail et tests catalytiques

Certains des matériaux obtenus ont été testés en catalyse pour des réactions catalysées par des sites acides ou basiques. La mise en forme ainsi que la mise en œuvre de ces tests et l'exploitation des résultats obtenus est décrite ci-dessous.

II.2.1 Le gainage des monolithes

Pour utiliser les monolithes siliciques à porosité hiérarchique obtenus présentant des diamètres de 6 mm sur 10 cm de long dans des réactions catalytiques sous flux, il est nécessaire de les mettre sous forme de microréacteur par un procédé de gainage. Pour cela, les monolithes sont coupés de la longueur désirée et gainés à l'aide de deux tubes en verre et d'une gaine thermorétractable dans un four tubulaire avec une montée en température de 2°C min^{-1} (figure II.8). Nous avons utilisé deux types de gaines avec une température de déformation différente, dépendant de la stabilité thermique des monolithes fonctionnalisés. Les gaines utilisées sont en DERAY-PTFE 2 : 1 AWG 6 (DSG-CANUSA) avec une

température de rétractation de 280°C et en FEP type 1.67 : 1 (Platimeuse) avec une température de rétractation de 180°C.

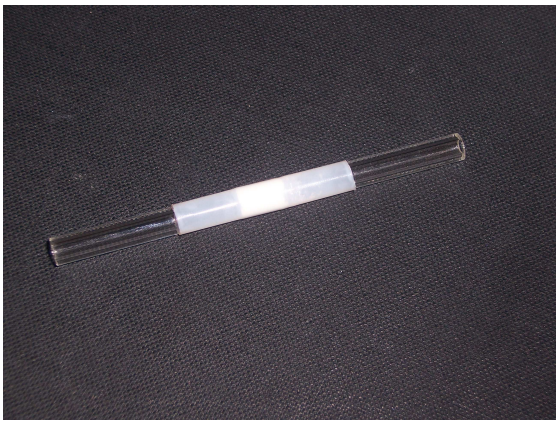


Figure II.8. Photo d'un monolithe gainé.

II.2.2 La mise en œuvre des tests catalytiques sous flux

Les tests catalytiques sont effectués dans un montage montré dans la figure II.9. Les réactifs (éventuellement dilués avec des solvants) sont introduits à l'aide d'une pompe HPLC dans le monolithe gainé qui est situé dans une boîte thermostatée pour permettre le réglage de la température de réaction. Le monolithe est alimenté avec des débits entre 0.01 et 5 mL min^{-1}. Les réactifs non transformés et les produits sont collectés en sortie.

Pour les réactions effectuées avec un réacteur du type lit fixe, le monolithe gainé est remplacé par une colonne en inox remplie d'une fraction tamisée (50 – 100 µm) du monolithe broyé.

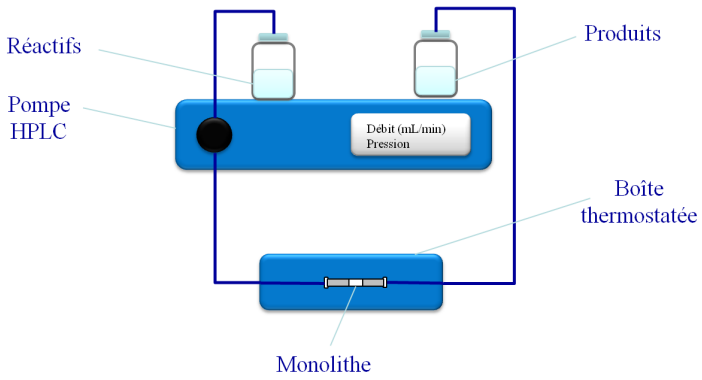


Figure II.9. Montage pour les tests catalytiques sous flux.

II.2.3 Analyse des milieux réactionnels par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique qui permet la séparation de molécules d'un mélange. Elle est applicable pour des composés susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Le mélange réactionnel est vaporisé à l'entrée d'une colonne qui renferme la phase stationnaire. Puis, il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur. Les différentes molécules du mélange sont séparées et sortent les unes après les autres après un certain temps en fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec les molécules à séparer.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil VARIAN 3900 avec une colonne capillaire HP-5 (colonne apolaire de (5%phényl)-methylpolysiloxane) avec un diamètre interne de 0.32 mm et une longueur de 30 m. Les conditions d'analyse dépendent de la nature du mélange réactionnel et sont spécifiées dans les chapitres suivants.

Pour l'interprétation des chromatogrammes obtenus la disparition d'un ou de plusieurs réactifs a été suivie pendant le temps de la réaction. La conversion des réactifs a été calculée à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement préparée avec un standard tel que le dodécane. Les produits obtenus sont caractérisés à l'aide d'un appareil SHIMIDAZU GCMS-QP2010Plus.

II.2.4 La chromatographie ionique

La chromatographique ionique utilisée est un instrument d'analyse Methrom 881 Compact IC pro. [183]. La figure II.10 ci-dessous reprend les principaux composants d'une chromatographie cationique.

La phase mobile, qui a pour but de solubiliser et transporter l'échantillon, est généralement aqueuse. La solution à analyser est ajoutée à cet éluant via la valve d'injection. Le mélange échantillon/éluant passe une précolonne puis la colonne. Suivant leurs affinités, les cations sont retenus plus ou moins longtemps dans cette phase stationnaire. La détection des entités ioniques séparées par échange d'ions dans la colonne est réalisée par mesure de la conductivité électrique.

Compte tenu de la nature sodique de nos solutions (jusqu'à 1 M en acétate de sodium) et afin de détecter les traces de strontium ou de calcium dans ces solutions, le montage utilisé

est spécifique à ce type de solution. La phase stationnaire est composée de particules d'alcool polyvinyle de 5 µm de diamètre fonctionnalisées avec des groupements carboxyles. L'éluant utilisé est l'acide nitrique à 3 mM. Le débit de l'éluant est également un facteur faisant varier le temps de rétention des analytes. En grande majorité, nos analyses sont réalisées à un débit de 1 mL min^{-1}. La température est également fixée, dans notre cas le four chauffant l'éluant et la colonne est à 40°C.

Pour une analyse du strontium, la calibration est réalisée à partir de 7 standards contenant 2,5 ,5 ,10 ,25 ,50 ,75 et 100 ppm. Pour cette calibration ainsi que pour les échantillons, 2 mL de solution sont nécessaire, mais seulement 100 µL seront injectés. Le temps de rétention de l'élément dans ces conditions d'analyse est compris entre 29 et 35 min.

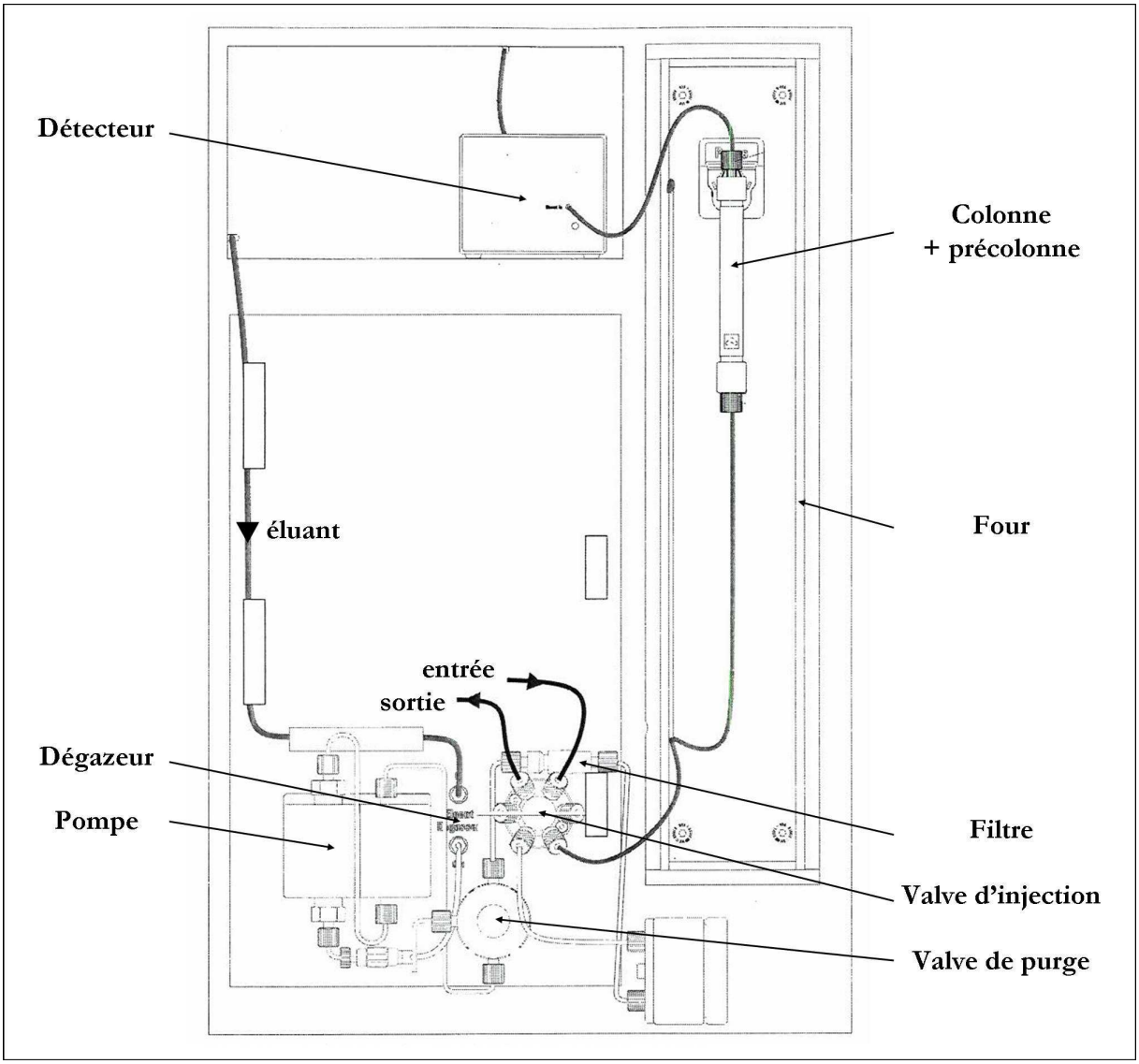


Figure II.10. Schéma du module d'analyse cations de la chromatographie ionique.

Les analyses de chromatographie ionique ont été réalisées à Marcoule en collaboration avec A. Grandjean.

Chapitre III : Les monolithes siliciques à porosité hiérarchique

III.1 Introduction

Dans le chapitre I, nous avons vu que les monolithes siliciques à porosité hiérarchique développés au sein de l'équipe de Nakanishi [16] présentent les avantages d'améliorer le transfert de matière et une perte de charge diminuée quand ils sont utilisés en tant que microréacteurs pour la chromatographie.

Nous allons détailler dans ce chapitre la synthèse de ces monolithes siliciques et analyser les conditions de synthèse qui influencent la taille des macropores et des mésopores obtenus.

III.2 La synthèse de monolithes siliciques à porosité hiérarchique

III.2.1 Protocole de synthèse de monolithes siliciques à porosité hiérarchique

Les monolithes siliciques avec une porosité hiérarchique ont été synthétisés à partir du tetraéthoxysilane (TEOS, Aldrich 99%), du Polyéthylène oxyde (PEO, masse molaire = 10 000, 20 000, 35 000 ou 100 000, Aldrich 99%), de l'acide nitrique (68 %, Aldrich) et du NH_4OH (pureté analytique, SDS).

Pour 15 monolithes d'une longueur de 10 cm et d'un diamètre de 6 mm la synthèse s'effectue de la manière suivante : un erlenmayer de 250 mL est placé dans un bain de glace à 0°C avec un barreau aimanté (2 cm). Puis de l'eau déminéralisée (46.30 g, 2.57 mol) et de l'acide nitrique (68% HNO_3, 4.60 g, 49.63 mmol) sont ajoutés et agités à 500 rpm pendant 15 min. Ensuite, le PEO (4.79 g PEO dont 0.11 mol unité EO) est ajouté et le mélange est agité pendant une heure à 700 rpm afin que tout le PEO soit dissout. Le TEOS (37.70 g, 0.18 mol) est ensuite ajouté et le mélange est agité pendant une heure. Les rapports molaires utilisés dans cette synthèse sont donc : 1 SiO_2 : 0.61 EO : 0.28 HNO_3 : 14.28 H_2O. La solution transparente obtenue est ensuite versée à l'aide d'une pipette de 10 mL dans des tubes en PVC d'une longueur de 10 cm et d'un diamètre interne de 8 mm. Ces tubes PVC ont été préalablement gardés dans un environnement sec à 0°C avant le remplissage. Les tubes sont ensuite fermés avec des bouchons en PVC et scellés avec du parafilm. Les tubes sont ensuite placés dans un bain marie à 40°C pendant 72 heures. Les monolithes ainsi formés dans les tubes sont ensuite démoulés (une rétractation du sol de 1 mm à lieu pendant la

synthèse) et sont immergés dans un bécher de 2 L avec 1500 mL d'eau déminéralisée à température ambiante pendant 1 h. Les monolithes sont ensuite lavés de la même manière quatre fois par immersion dans de l'eau déminéralisée (500 mL, 1 h) jusqu'à obtention d'un pH neutre. Les monolithes sont ensuite soumis à un traitement basique. Les monolithes sont alors immergés dans 400 mL d'une solution d'ammoniaque (0.1 M) dans un flacon en polypropylène (500 mL). Le flacon est ensuite mis dans une étuve à 40°C pendant 24 heures. Les monolithes récupérés sont rincés à l'aide d'une pissette avec de l'eau distillée, séchés à température ambiante pendant 48 h et à 40°C pendant 24 h sur une surface plane et calcinés à 550°C sous air pendant 8 heures (rampe 2°C min^{-1}). La figure III.1 illustre la façon schématique de la synthèse des monolithes.

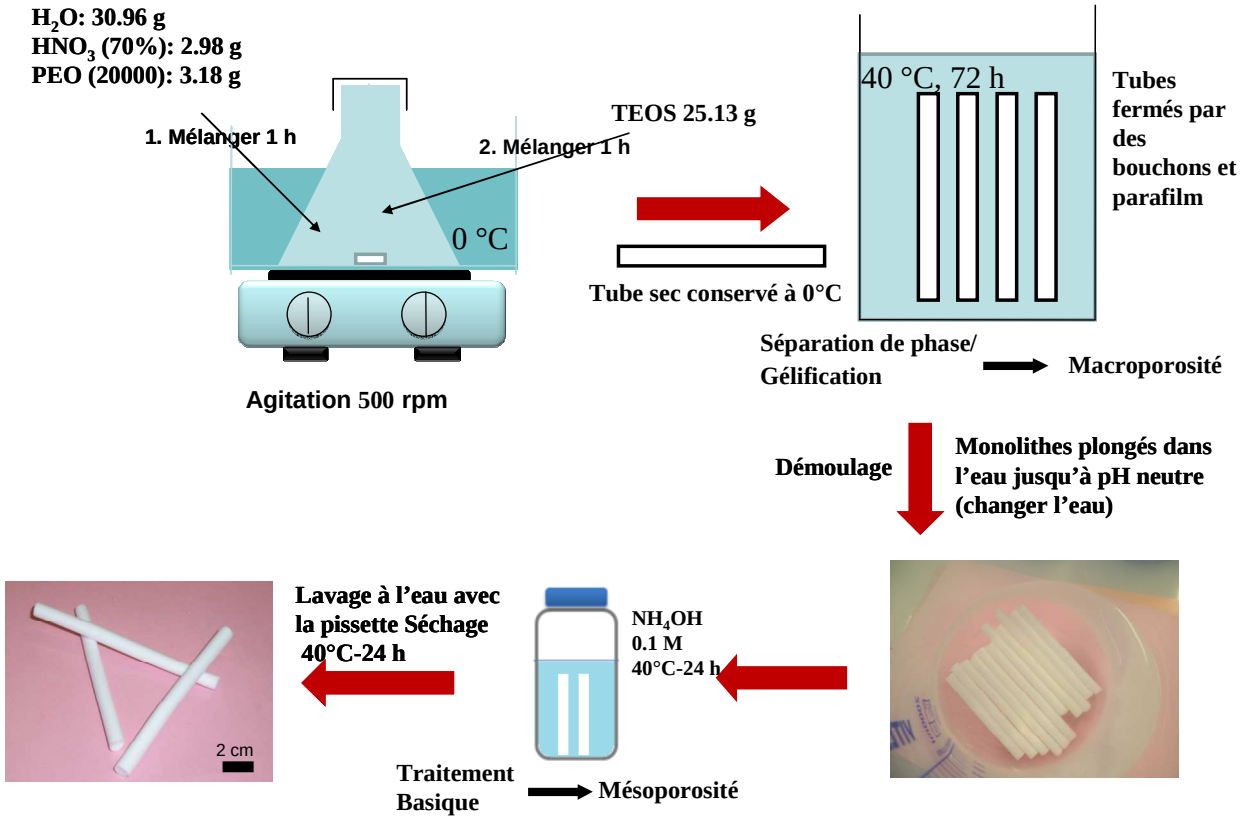


Figure III.1. Schéma du procédé de synthèse des monolithes siliciques à porosité hiérarchique.

Il est à noter que la deuxième étape peut être remplacée par l'addition d'urée dans le mélange initial. Une montée en température permet de décomposer *in situ* l'urée en NH_3 créant ainsi la mésoporosité [184]. Cette dernière méthode est utilisée par Merk pour la formation des Chromoliths®.

III.2.2 Nomenclature des monolithes siliciques à porosité hiérarchique

Les monolithes synthétisés seront appelés ainsi : MonoSil-20 (synthétisé avec le polymère PEO 20000) MonoSil-35 (synthétisé avec le polymère PEO 35000) et MonoSil-100 (synthétisé avec le polymère PEO 100000). Pour ces monolithes les rapports molaires décrits en section III.2 sont utilisés.

La température du traitement basique est indiquée par un autre numéro, par exemple, un traitement à l'ammoniaque d'un MonoSil-20 à 40°C sera marqué par MonoSil-20-40. Pour indiquer si le monolithe a subi une étape de calcination à 550°C, un c sera ajouté, MonoSil-20-40-c. Les monolithes fonctionnalisés sont marqués par un préfixe, par exemple un MonoSil-20-40-c fonctionnalisé avec du CuBTC sera nommé CuBTC-MonoSil-20-40-c ou CuBTC-MonoSil, si les propriétés du monolithe parent sont décrites dans le protocole de synthèse.

III.2.3 Caractérisation des monolithes siliciques

La synthèse de monolithes siliciques est effectuée en deux étapes. La première étape consiste en la formation de la structure macroporeuse du monolithe en milieu acide et la deuxième étape permet d'induire une mésoporosité dans le système en milieu basique.

La première étape en milieux acide est effectuée dans des tubes de PVC d'une longueur de 10 cm et d'un diamètre de 8 mm (diamètre interne). Pendant cette étape le TEOS est hydrolysé et condensé en présence d'un polymère organique, dans notre cas le PEO. Des conditions où la décomposition spinodale et la polymérisation des oligomères de silice ont lieu en même temps sont nécessaires, pour obtenir des monolithes avec une structure bicontinue (figure III.2b), avec une phase aqueuse et une phase silicique. En jouant sur les vitesses de séparation de phase et de gélification, la taille des macropores et l'épaisseur du squelette peuvent être contrôlées. Pendant cette première étape, il y a une rétractation du gel d'environ 1 mm qui permet de démouler les monolithes des tubes. Les monolithes issus de cette première étape peuvent être séchés et calcinés et des matériaux macroporeux et microporeux (sans mésoporosité) sont obtenus (figure III.2).

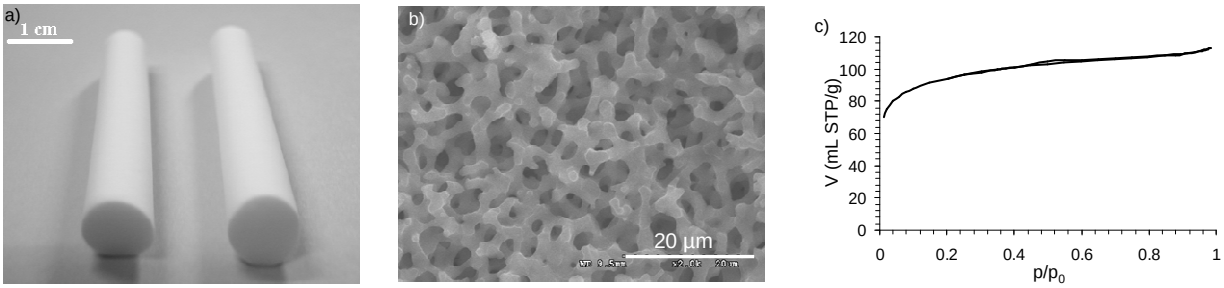


Figure III.2. Photo d'un MonoSil-20 issu de la première étape de la synthèse en milieu acide (a). Image MEB d'un MonoSil-20 (b). Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K d'un MonoSil-20 (c).

Les monolithes issus de cette première étape de synthèse montrent une isotherme d'adsorption/désorption de l'azote de type I caractéristique de matériaux microporeux (figure III.2c). Pendant la deuxième étape de la synthèse des monolithes, la mésoporosité est introduite dans le système. Pour cela, les monolithes de la première étape sont introduits dans une solution basique et soumis à un traitement hydrothermal à une température comprise entre 40 et 150°C, pendant 24 h. Les monolithes sont ensuite récupérés, lavés, séchés et calcinés. La figure III.3a montre l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'un monolithe soumis à un traitement à 40°C (MonoSil-20-40), qui présente une marche abrupte dans l'isotherme vers 0.77 p/p_0 qui correspond à des pores cylindriques d'une taille moyenne de mésopores de 10 nm, d'une surface BET de 557 $m^2\ g^{-1}$ et d'un volume mésoporeux de 1.18 mL g^{-1}.

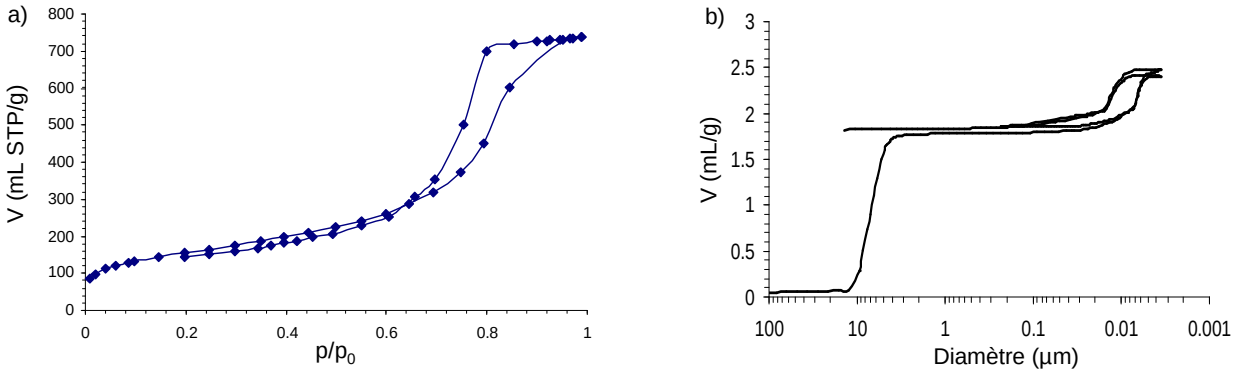


Figure III.3. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K (a) et analyse de porosimétrie au mercure (b) d'un monolithe silicique après traitement basique et calcination (MonoSil-20-40-c).

Au cours de cette seconde étape, nous observons une diminution de la quantité de PEO dans le système d'environ 60% pour un traitement hydrothermal à 40°C pendant 24 h. La

formation de la mésoporosité pendant cette étape peut être expliquée par un processus de dissolution et de reprécipitation de la silice amorphe par un procédé de mûrissement d'Ostwald. Au cours de ce traitement, la silice est restructurée en nanoparticules dans le squelette silicique du monolithe. Le diamètre des mésoprores dans le monolithe augmente avec la température du traitement basique ce qui s'explique par une augmentation de la taille des nanoparticules de silice à l'intérieur du squelette qui s'accompagne par une diminution de la surface spécifique. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des monolithes issus de cette deuxième étape basique sont similaires avant et après calcination. Par conséquent, il est possible d'exclure que le PEO se trouve dans les mésopores du système mais qu'il est plutôt imbriqué dans le squelette silicique. A partir des ATG nous pouvons conclure que le polymère est extrait du monolithe pendant le lavage des monolithes après l'étape acide. Par gramme de silice il reste 0.14 g de PEO. Cette quantité de polymère est enlevée complètement après calcination à 550°C.

La taille des macropores du monolithe a été évaluée par porosimétrie au mercure. Cette analyse montre que pour un monolithe synthétisé à partir du PEO 20000 (MonoSil-20-40-c), des macropores d'une taille de 5 µm et un volume macroporeux de 1.8 mL sont obtenus (figure III.3b).

III.2.4 Les facteurs influençant la macroporosité

La macroporosité des monolithes est influencée par des phénomènes qui sont observables pendant la décomposition spinodale du système. La décomposition spinodale est influencée par les facteurs suivants : la masse molaire du polymère, la quantité de PEO, la température de la première étape acide, la quantité d'eau et donc les rapports EO/Si et H_2O/Si.

III.2.4.1 Influence de la masse molaire du polymère sur la taille des macropores

L'augmentation de la masse molaire du polymère PEO a une influence sur le système macroporeux obtenu (figure III.4a). L'utilisation d'un polymère avec une masse molaire de 20000 permet d'obtenir une taille de macropores de 5 µm et un squelette d'une épaisseur de

3 µm (figure III.4b). En augmentant la masse molaire du polymère, la taille des macropores augmente ainsi que l'épaisseur de squelette (figure III.4a). En employant des polymères PEO avec une masse molaire de 35000 et de 100000, on obtint une taille des macropores de 10 et 17 µm et une épaisseur du squelette de 5 et 8 µm, respectivement (figures III.4c et d).

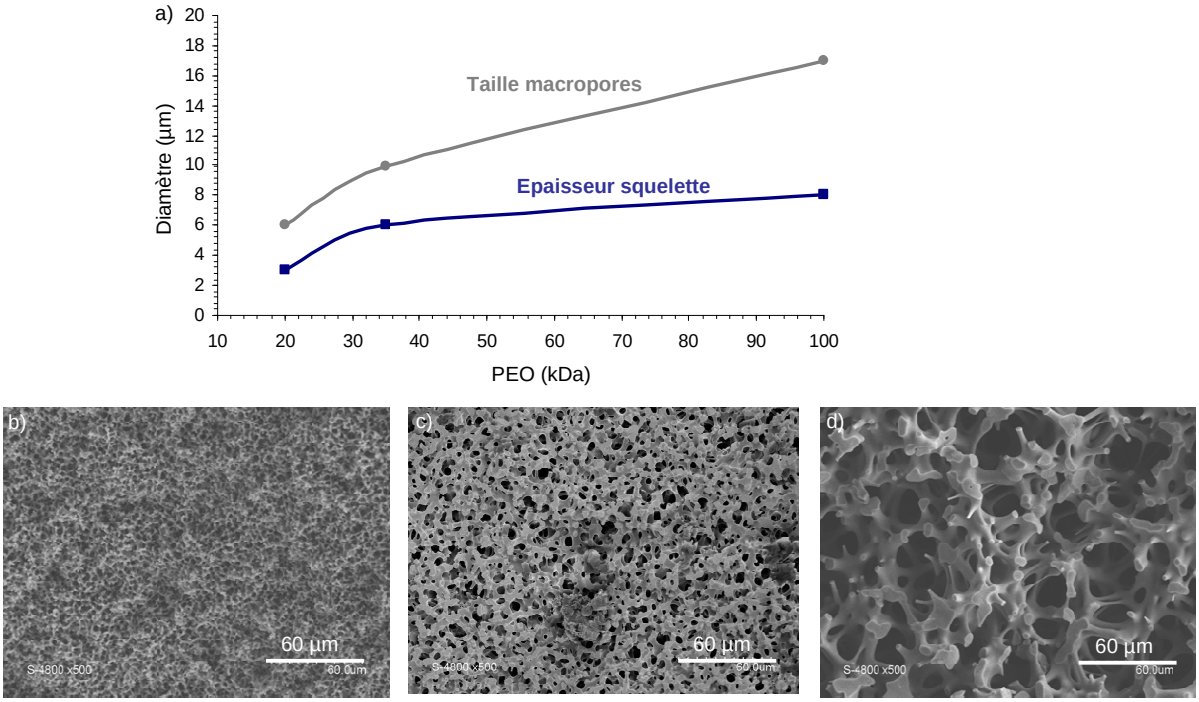


Figure III.4. Diamètre des macropores (obtenus par porosimétrie au mercure) et épaisseur du squelette (déduit des clichés MEB) en fonction de la masse molaire du PEO (a). Images MEB des monolithes synthétisés : MonoSil-20-40-c (b), MonoSil-35-40-c (c) MonoSil-100-40-c (d).

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les interactions entre l'eau et le polymère augmentent avec la masse molaire du polymère. De ce fait, l'enthalpie du système augmente plus rapidement, ce qui implique le changement de signe de l'énergie libre à des temps plus courts. Par conséquent, la séparation de phase et atteinte plus rapidement et un système avec des macropores plus grands est obtenu pour un même temps de gélification.

Par tomographie des rayons X, l'homogénéité et l'isotropie du système macroporeux ont été analysés (figure III.5).

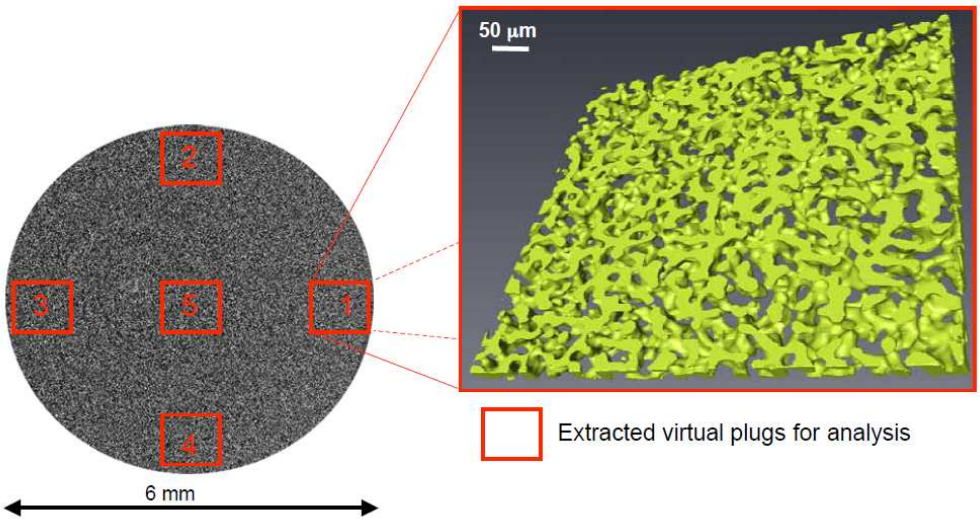


Figure III.5. Tomographie des rayons X et image obtenue par calcul du « plug virtual » d'un MonoSil-20-40-c.

Aucun défaut ou craquement a été identifié pendant ces analyses. Ces analyses ont été faites à Pau en collaboration avec Patrice Creux. Les propriétés calculées par cette technique permettent d'obtenir les tailles des macropores et les index d'isotropie des monolithes analysés (tableau III.1). Les tailles des macropores obtenus sont comparables avec celles obtenues par l'analyse de porosimétrie au mercure. Ce qui montre que la porosité des monolithes est bien homogène et n'est pas une succession de cavités et de fenêtres. Les index d'isotropie (calculés à partir des images de tomographie des rayons X) sont entre 5 et 7%, ce qui indique que ces monolithes sont parfaitement isotropique à 95% (tableau III.1).

Tableau III.1. Propriétés physiques calculées par « plug virtuel » par tomographie des rayons X pour les monolithes : MonoSil-20-40-c, MonoSil-35-40-c et MonoSil-100-40-c.

Propriétés physiques	MonoSil-100-40-c (16 µm)*	MonoSil-35-40-c (10.6 µm)*	MonoSil-20-40-c (5.7 µm)*
Diamètre moyen des pores (µm)	18	9.6	5.2
Diamètre minimal (µm)	10	7	3
Diamètre maximal (µm)	25	14	8
Index d'isotropie	5%	6%	7%

*Diamètre des pores obtenu par porosimétrie au mercure et calculé par la loi de Washbrun-Laplace.

A partir de ces résultats, il est évident que ces monolithes sont des matériaux avec une porosité très homogène et isotrope, ce qui implique qu'un flux appliqué à travers ces matériaux sera indépendant de la direction. Ce fait illustre bien que les monolithes siliciques à porosité hiérarchique sont des matériaux optimaux pour leur utilisation en tant que microréacteurs pour des réactions en continu. Le caractère isotrope du matériau diminue les effets de perte de charge et améliorent ainsi le transfert de matière au travers de celui-ci.

III.2.4.2 Influence du rapport EO/Si sur la taille des macropores

Le contrôle de la taille des pores et de l'épaisseur du squelette est possible en ajustant le rapport EO/Si (figure III.6). Pour le polymère PEO 100000 pour un rapport de EO/Si de 0.75, nous avons obtenons des macropores de 7 µm et une épaisseur du squelette de 2 µm. En diminuant la quantité de polymère dans la synthèse (EO/Si = 0.60), la taille de macropores et l'épaisseur du squelette augmentent d'un facteur 6 avec des macropores de 40 µm et des épaisseurs de squelette de 7 µm.

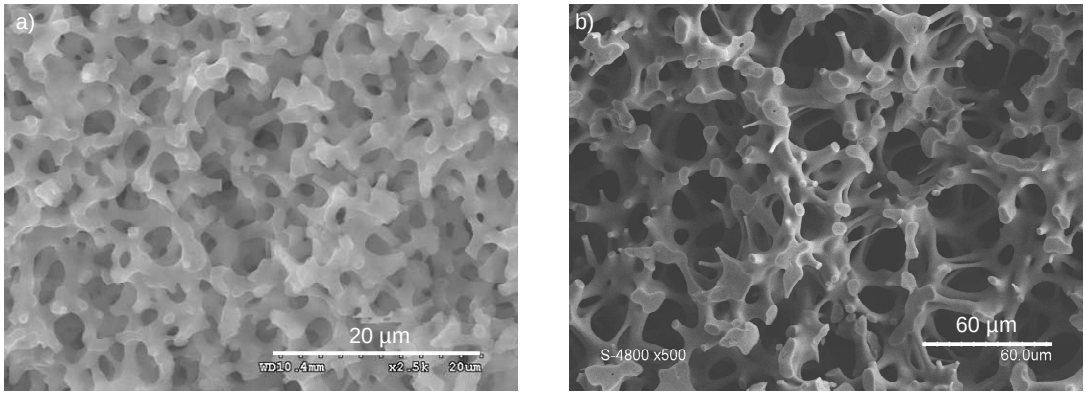


Figure III.6. Images MEB de monolithes obtenus avec un polymère PEO 100000 par de rapports EO/Si = 0.75 (a) et 0.60 (b).

L'augmentation de la quantité massique en PEO ralentit la séparation de phase et conduit à un système avec des macropores plus petits. La quantité de PEO influence les interactions répulsives entre les deux phases PEO/SiO_2 et PEO/H_2O. L'augmentation de PEO dans les deux phases rend le système plus homogène et diminue les interactions répulsives et la vitesse de séparation de phase. Des pores plus petits seront obtenus après un même temps de gélification.

L'utilisation de PEO en tant que polymère pour la synthèse des monolithes siliciques comporte un contrôle indépendant de la taille des macropores et du squelette. Puisque le PEO exerce des liaisons hydrogène fortes avec la silice, l'augmentation ou la diminution de la quantité massique de celui-ci est un paramètre très influent pour le contrôle de la taille des macropores. Pour cette raison, les systèmes comportant du PEO sont avantageux par rapport à d'autres polymères qui génèrent des liaisons hydrogène faibles.

D'autres facteurs qui influencent la taille des macropores sont imaginables tels que la quantité massique d'eau et la température de synthèse. Ces paramètres n'ont pas été analysés en détail dans cette thèse.

III.2.5 Les facteurs influençant la mésoporosité des monolithes

Nous avons essayé de définir les facteurs qui ont une influence sur la deuxième étape, c'est-à-dire la formation de la mésoporosité par un procédé de dissolution/reprécipitation en milieu basique. La taille des mésopores dépend de la taille des nanoparticules à partir desquelles le squelette est formé après le traitement hydrothermal. Dans ce but, la température et la concentration de la solution basique ont été étudiées. Des traitements par une solution d'ammoniaque avec une concentration de 0.1 mol L^{-1} ont été effectués à des températures différentes : 40, 80, 100 et 150°C en utilisant un MonoSil-20. Dans le tableau III.2 les caractéristiques texturales des monolithes obtenues par sorption d'azote à 77 K sont regroupées. A partir de la figure III.7 nous déduisons qu'une augmentation de la température entraine une augmentation de la taille des mésopores et une diminution de la surface spécifique (figure III.7).

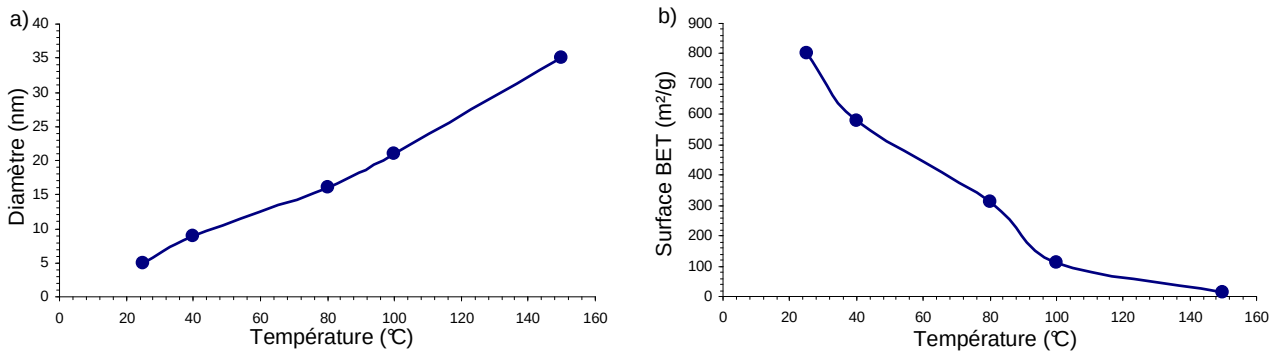


Figure III.7. Diamètre des mésopores d'un MonoSil-20 (EO/Si = 0.60) en fonction de la température (a) et la surface BET en fonction de la température (b) pour un traitement avec une solution de NH_4OH (0.1 M) entre 40 et 150°C.

Tableau III.2. Caractéristiques texturales d'un MonoSil-20 soumis à un traitement basique à l'ammoniaque (0.1 M) à des températures différentes.

Température (°C)	Diamètre de pores (nm)	Surface BET $m^2\ g^{-1}$	Volume mésoporeux ($mL\ g^{-1}$)
25	5	803	0.71
40	10	580	1.16
80	16	312	0.53
100	21	110	0.32
150	35	15	0.19

Pour un traitement basique à 25°C avec une solution de NH_4OH de 0.1 M les monolithes présentent des mésopores de 5 nm et une surface spécifique de 803 $m^2\ g^{-1}$. La taille des mésopores augmente de façon linéaire en fonction de la température (figure III.7a). Pour un traitement à 40°C la taille de mésopores augment à 9 nm. Dans le même sens la surface BET diminue. Pour le traitement à 40°C les monolithes présentent une surface spécifique de 580 $m^2\ g^{-1}$. Pour un traitement à une température très élevée (150°C) les monolithes présentent de large mésopores (35 nm) et une surface spécifique de 15 $m^2\ g^{-1}$ (figure III.7).

La dépendance de la taille des mésopores par rapport à la concentration de la solution d'ammoniaque a ensuite été étudiée. Pour des traitements avec des solutions entre 0.01 M et 0.1 M, la taille de pores obtenue est constante, ce qui implique que la concentration de la solution basique n'a aucune influence sur le procédé de dissolution et de reprécipitation. Cependant, la vitesse de la formation des mésopores est influencée par la concentration de la solution basique. Le traitement avec une solution d'une concentration de 0.1 M est rapide et

achevée en 2 h, lors que le traitement avec une solution 0.01 M est plus lent et un traitement de 12 h est nécessaire pour terminer la formation des mésopores.

III.2.6 Préparation de monolithes siliciques à porosité hiérarchique avec une mésoporosité ordonnée

III.2.6.1 Protocole de transformation pseudomophique du squelette des monolithes siliciques en phase MCM-41

Pour la synthèse des monolithes avec une mésoporosité ordonnée de type MCM-41 [185], nous avons suivi le protocole pour la synthèse des monolithes siliciques (protocole III.2.1) en nous arrêtant après la première étape de la synthèse, c'est-à-dire avant le traitement par l'ammoniaque. Les autres composants nécessaires à cette synthèse sont le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB, Aldrich 98%) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH, SDS pureté analytique).

Dans une autoclave en inox avec une chemise Téflon de 250 mL, nous avons ajouté un monolithe silicique issu de la première étape de la synthèse (4.3 g, dont 1.03 g SiO_2 soit 17.2 mmol SiO_2) à une solution homogène de CTAB (1.89 g, 5.18 mmol CTAB), NaOH (0.14 g, 3.53 mmol NaOH) et eau (123.7 g, 6.87 mol H_2O). Ce mélange réactionnel à donc la composition molaire suivante : 1 SiO_2 : 0.11 CTAB : 0.21 NaOH : 400 H_2O. L'autoclave est ensuite fermé et mis dans une étuve à 115°C pendant 6 jours. Le monolithe est récupéré, lavé avec de l'eau distillée (500 mL) puis séché à température ambiante pendant 1 jour et à 40°C pendant 1 jour.

Pour obtenir le matériau silicique pur, nous avons enlevé le CTAB présent dans les mésopores par traitement acide (HCl) dans l'éthanol (0.1 M) sous reflux [186]. Pour cela le monolithe obtenu (environ 4 g) est mis dans un ballon et 20 mL d'une solution de HCL dans l'éthanol (0.1 M) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 72 h. Le monolithe récupéré est lavé avec de l'eau (500 mL) et séché à 40 °C pendant 24 h.

III.2.6.2 Caractérisation du monolithe silicique avec mésoporosité du type MCM-41

Des monolithes présentant des porosités de type MCM-41 ont été obtenus en ajoutant le CTAB pendant le traitement hydrothermal basique à 115°C. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote du monolithe obtenu après 6 jours de traitement hydrothermal montrent une marche d'adsorption abrupte à p/p_0 égale 0.3 qui est caractéristique de la phase MCM-41. L'ordre de la porosité en phase hexagonale est observé par diffraction des rayons X, qui montre les pics (1 0 0), (1 1 0) et (2 0 0) caractéristiques pour la phase MCM-41 (figure III.8).

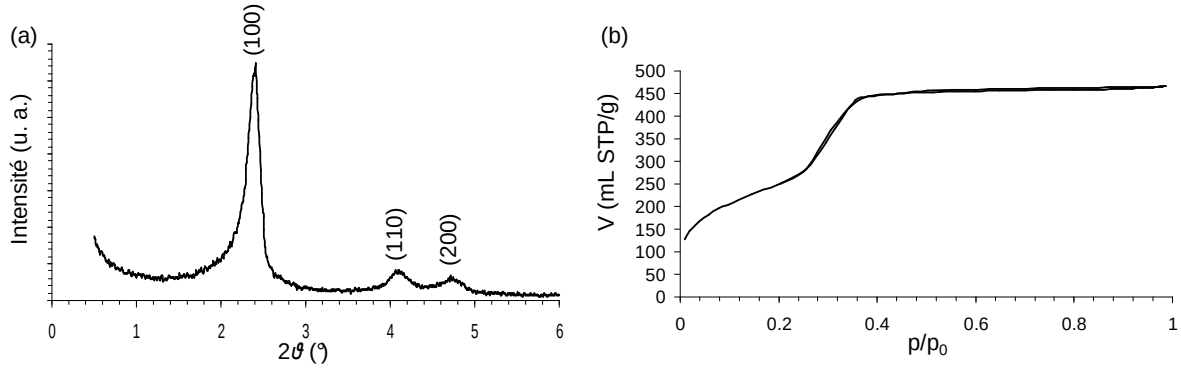


Figure III.8. Diffraction de rayons X (a) et isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K (b) pour un monolithe avec une porosité ordonnée du type MCM-41 préparé à 115°C avec un monolithes MonoSil-20.

Pour vérifier le mécanisme de formation de la phase MCM-41 la synthèse a été suivie dans le temps. Après trois jours de traitement hydrothermal à 115°C l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote révèle une porosité secondaire très large (> 20 nm) caractéristique des étapes intermédiaires de la transformation pseudomorphique de silice en MCM-41 [185]. Cette deuxième porosité est connectée au réseau macroporeux. La transformation complète du squelette en porosité du type MCM-41 est lente et se termine en 6 jours (figure III.9).

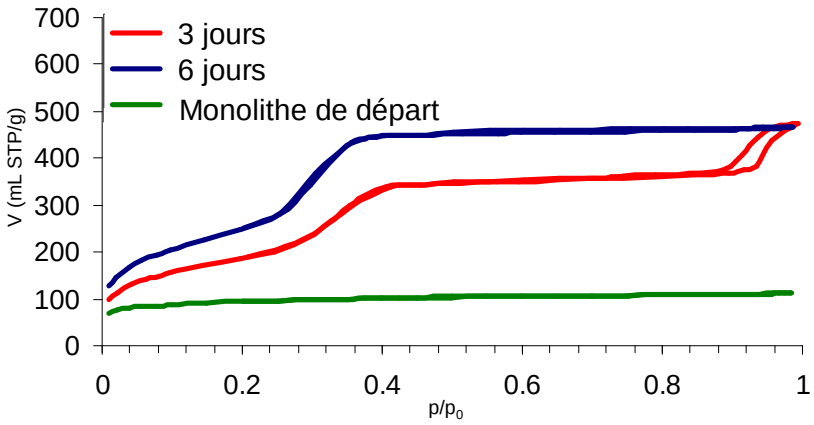


Figure III.9. Evolution des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des monolithes MCM-41 en fonction du temps de synthèse.

Ce résultat nous indique que le mécanisme probable pour la transition de la phase amorphe en phase MCM-41 repose sur un procédé de dissolution et de reprécipitation décrit en tant que transformation pseudomorphique (terme qui sera défini dans le chapitre V de cette thèse).

III.3 Conclusion sur la synthèse de monolithes siliciques

Les monolithes siliciques sont synthétisés en utilisant un mélange de TEOS et d'un polymère, le PEO, dans une solution aqueuse acide. La taille de macropores et l'épaisseur du squelette peuvent être contrôlées par le poids molaire du polymère. La mésoporosité est introduite par un traitement basique. La taille de mésopores peut être contrôlée par la température du traitement basique. Les résultats obtenus par « plug virtuel » par tomographie des rayons X montrent que les monolithes synthétisés par cette méthode ont une structure homogène et isotrope, ce qui fait une application de ces matériaux en flux possible, comme on le verra dans les prochains chapitres.

Chapitre IV : Fonctionnalisation des monolithes siliciques à porosité hiérarchique – applications à la catalyse sous flux

IV.1 Introduction à la fonctionnalisation des monolithes siliciques

La fonctionnalisation de monolithes siliciques ouvre la possibilité de les utiliser en tant que microréacteurs pour une grande variété de réactions catalytiques. Dans ce chapitre, nous allons décrire les différents moyens de fonctionnalisation utilisés : le greffage avec des groupes organiques, le greffage en surface d'une couche d'oxyde d'aluminium, le dépôt de nanoparticules de palladium et la formation *in situ* de MOFs (« Metal Organic Frameworks ») tel que le CuBTC. Ensuite, nous décrirons l'utilisation de ces matériaux en tant que microréacteurs pour la mise en œuvre de réactions catalytiques telles que la réaction de Diels-Alder, la réaction de Knoevenagel et la réaction de Friedländer. La fonctionnalisation des monolithes avec des nanoparticules de palladium par dépôt chimique en phase vapeur a été effectuée pendant un séjour de trois mois dans l'équipe de Vladimiro dal Santo (partenaire NanoHost dans une unité du CNR de Milan, Italie). La fonctionnalisation des monolithes avec le MOF CuBTC a été effectuée en collaboration avec l'équipe de Dirk DeVos de la Katholieke Universiteit Leuven (Belgique), qui nous ont fourni les solutions nécessaires à la synthèse *in situ* de CuBTC.

IV.1.1 Notions de génie chimique

Les méthodes de tests de catalyse utilisées dans un laboratoire ne sont souvent pas adaptées à la production industrielle d'un point de vue économique et technique. En plus des bilans de matière, il est indispensable d'évaluer par quel régime une réaction catalysée par un catalyseur hétérogène est contrôlée, c'est-à-dire contrôlée par diffusion interne, externe ou par la cinétique de la réaction.

Une réaction chimique catalysée par un catalyseur hétérogène peut être divisée en plusieurs étapes élémentaires. La figure IV.1 nous montre le parcours d'une transformation catalytique en utilisant un catalyseur hétérogène poreux. La molécule de réactif est transportée vers le solide (1). Puis, le réactif diffuse vers la surface du catalyseur (2) et de la surface vers un site actif (3) où le réactif est adsorbé (4) et la réaction chimique a lieu (5). La molécule de produit est désorbée (6), diffuse vers la surface externe (7) et diffuse vers la phase fluide (8).

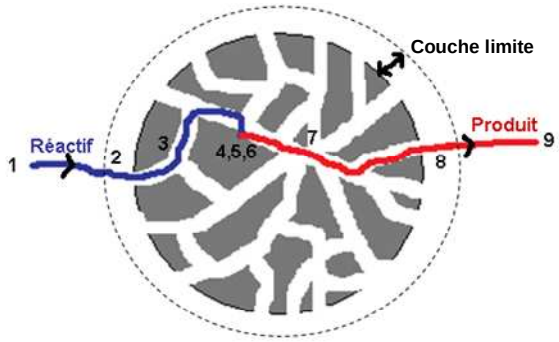


Figure IV.1. Catalyse hétérogène et étapes élémentaires de diffusion.

Deux étapes peuvent être limitantes : la diffusion des réactifs vers la surface (2) et leur diffusion vers les sites actifs (3-4). Dans le premier cas, on dit que la réaction est contrôlée par la diffusion externe, et, dans le deuxième cas on parle de diffusion interne. Autour des grains de catalyseur existe une couche stagnante de fluide (couche limite). Les réactifs doivent franchir cette couche pour arriver aux grains de catalyseur. Avec une vitesse d'agitation plus grande ou un flux plus important, cette couche diminue en épaisseur et les réactifs peuvent pénétrer plus rapidement dans les grains de catalyseur. Avec un débit ou une vitesse d'agitation trop faible le processus est donc contrôlé par la diffusion externe qui est le franchissement de cette couche limite. Une fois dans le grain de catalyseur, le réactif doit diffuser dans la particule, c'est la diffusion interne.

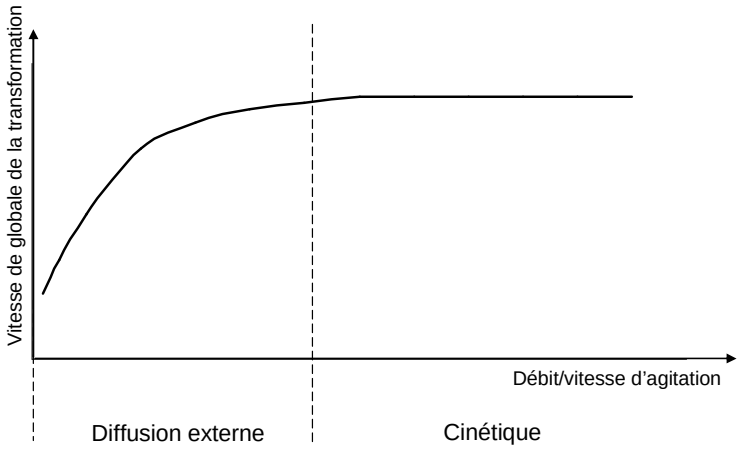


Figure IV.2. Vitesse globale de transformation en fonction du débit (système en continu) ou de la vitesse d'agitation (réacteur batch).

Si la vitesse de la réaction dépend du débit (ou de la vitesse d'agitation), le processus est contrôlé par la diffusion externe (figure IV.2). Si, en revanche, la vitesse de transformation

est indépendante du débit (ou de la vitesse d'agitation), le processus est contrôlé par la cinétique de la réaction chimique où par la diffusion interne.

Pour évaluer si un processus est contrôlé par la diffusion externe, deux types d'expériences sont à réaliser pour des réactions en flux et on batch. Dans le premier cas, une colonne est remplie avec le catalyseur et un flux est passé avec un débit F à travers celle-ci. Ensuite, une deuxième expérience est effectuée en doublant la quantité du catalyseur dans la colonne ainsi que le débit (2F). Ceci permet d'évaluer l'influence de la vitesse du flux en gardant un temps de contact constant. Ce type d'expérience est répété jusqu'à ce que la vitesse de transformation reste constante, elle n'est alors plus contrôlée par la diffusion externe (figure IV.3).

Dans le cas d'un réacteur batch, on garde la même quantité de catalyseur et la vitesse d'agitation est augmentée jusqu'à l'obtention d'une vitesse de transformation constante. La transformation n'est alors plus contrôlée par la diffusion externe (augmentation de la réaction avec la vitesse d'agitation) mais est en contrôle cinétique.

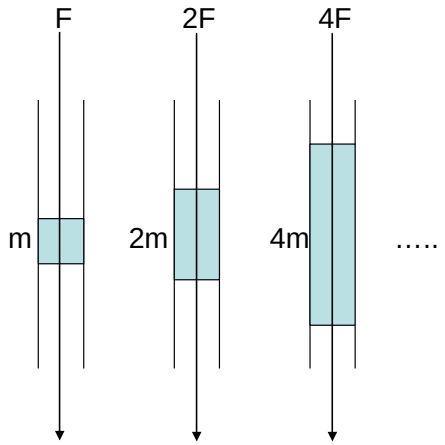


Figure IV.3. Expériences réalisées pour évaluer si la transformation est contrôlée par la diffusion externe : augmentation de la vitesse du flux et de la quantité de catalyseur jusqu'à obtention d'une vitesse constante.

En utilisant les monolithes siliciques à porosité hiérarchique en tant que microréacteurs sous flux, le régime d'une transformation peut être évalué en doublant la longueur du monolithe et en doublant le débit à travers celui-ci.

Une fois affranchi des problèmes de diffusion externe, il faut regarder si la transformation est bien en régime cinétique ou si elle est contrôlée par la diffusion interne. Un processus est contrôlé par la diffusion interne si la vitesse de transformation dépend de la taille des grains de l'espèce catalytique (figure IV.4). Pour des grains de petite taille, la dynamique induit par le flux ou l'agitation permet aux réactifs de traverser aisément le grain, et la vitesse de transformation est alors la vitesse réelle de la réaction. En revanche, si les grains sont trop gros, la dynamique insufflée par l'extérieur (flux, agitation) n'est plus suffisante pour traverser tout le grain et la vitesse de diffusion du réactif diminue, ce que diminue la vitesse de transformation. La vitesse est alors contrôlée par la diffusion interne.

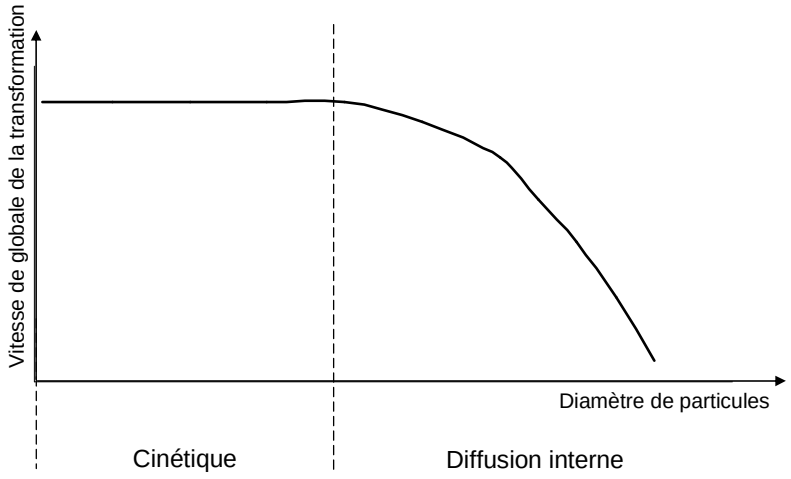


Figure IV.4. Vitesse de globale de transformation en fonction du diamètre de particules.

Pour évaluer si une transformation (en batch ou en colonne) est limitée par la diffusion interne, la taille de particules est diminuée jusqu'à l'obtention d'une vitesse constante caractéristique d'un régime cinétique. Pour des réacteurs en flux, un autre problème peut apparaitre si on décroit trop la taille des particules : la perte de charge, c'est-à-dire l'augmentation de la pression dans la colonne qui ne permet plus au flux de passer sauf si on monte en pression. Un compromis est donc à trouver entre taille de particules et perte de charge pour les réacteurs en flux. Etant donné que la taille moyenne des pores entre particules est d'environ 1/3 de la taille de particules, on voit que pour des particules (donc une épaisseur à traverser) de 3 µm la taille des pores sera 1 µm, ce qui induit une perte de charge importante (25 bar à 0.6 mL min^{-1}) quand on va augmenter le flux (100 bar à 1.3 mL min^{-1}) (figure IV.5 et tableau IV.1) [187, 188].

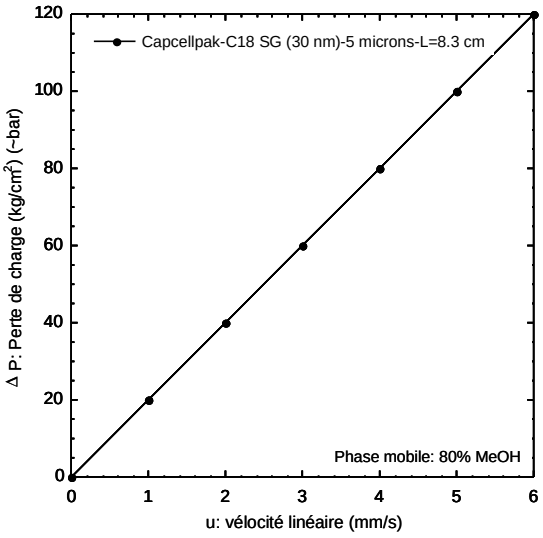


Figure IV.5. Perte de charge en fonction de la vélocité linéaire pour de particules d'un diamètre de 5 µm [187].

Tableau IV.1. Perte de charge en fonction du diamètre de particules, de la longueur de la colonne, et du débit [188].

Diamètre particules (µm)	Longueur (cm)	Δp (bar)	Débit (mL min^{-1})
10	25	25	0.63
5	12.5	100	1.32
3	6	320	2.1

L'avantage des monolithes à porosité hiérarchique est que, pour des épaisseurs de squelette de 3 µm, la macroporosité est de 5 µm et donc la perte de charge est moins importante. La diffusion interne dans de tel monolithe ne devrait pas poser de problème. Toutefois, si on veut évaluer les problèmes de diffusion interne, il faudrait prendre des monolithes à épaisseur de squelette variable.

IV.1.2 Définitions

Pour les réactions catalytiques discutées dans la présente thèse les notions de productivité, « space time yield » et de temps de contact seront définis ci-dessous.

IV.1.2.1 La productivité

La productivité (*P*) est un paramètre important pour décrire l'efficacité économique d'une transformation chimique. Elle décrit le rendement par unité d'alimentation, dans notre cas, la quantité de moles de réactif converties par unité de temps et de masse de catalyseur (équation IV.1).

$$P = \frac{n}{t \cdot m} \qquad \textbf{(Equation IV.1a)}$$

avec : - n : moles de produit
- t : temps
- m : masse de catalyseur

La productivité d'un réacteur en flux est calculée à partir de l'équation IV.2b :

$$P = \frac{C_0 \cdot conv. \cdot F}{m} \qquad \textbf{(Equation IV.1b)}$$

avec : - C_0 : concentration initiale
- *conv.* : conversion (%)
- F : débit
- m : masse de catalyseur

La connaissance de la productivité d'une transformation est d'un intérêt primordial lorsqu'on veut comparer le rendement d'une réaction chimique obtenue dans deux réacteurs différents dynamiques. A titre comparatif nous allons aussi comparer l'efficacité d'une transformation dans un réacteur sous flux (dynamique) avec celle d'un réacteur batch

(statique), par la valeur de leurs productivités respectives. Ceci sera fait à même taux de conversation, et bien avant la fin de la transformation dans le réacteur batch.

Nous n'appliquerons pas la définition de productivité chimique proposée par Bogdan et al. [189], car ils suggèrent de deviser la quantité de produit obtenu par le volume du réacteur et la masse du catalyseur. La division de deux paramètres extensifs n'est pas appropriée, si on désire comparer la productivité de deux réacteurs, un en dynamique et l'autre en statique.

IV.1.2.2 Le « space time yield »

Le « space time yield » (σ_P) décrit la masse (m) d'un produit formé par le volume (V) du réacteur et le temps (t) :

$$\sigma_P = \frac{m}{V \cdot t} \qquad \textbf{(Equation IV.2)}$$

IV.1.2.3 Le temps de contact

Le temps de contact (τ) est définit comme le volume poreux du monolithe (macro-/méso-/microporeux) (V) divisé par le débit (F) de réaction :

$$\tau = \frac{V}{F} \qquad \textbf{(Equation IV.3)}$$

IV.1.2.4 Les réacteurs utilisés

Pour les tests catalytiques nous utiliserons trois types de réacteurs. Les réacteurs MonoSil et lit fixe sont utilisés en tant que microréacteurs en flux. Le réacteur batch est utilisé de façon statique. La figure IV.6 montre les trois types de réacteurs. Le réacteur MonoSil est un monolithe fonctionnalisé et gainé (voir section II.2.1) (figure IV.6a). Le réacteur lit fixe est un tube en inox d'un diamètre de 4 mm et d'une longueur de 5 cm qui est remplit avec le catalyseur sous forme de poudre (MonoSil broyé) (figure IV.6b). Ces deux recteurs sont positionnés dans le montage en continu (voir section II.2.2) pour leur utilisation en tant que réacteurs catalytiques. Des connexions *Swagelock* permettent le branchement à la pompe

HPLC. Le réacteur batch est un ballon (100 mL ou 250 mL) avec un barreau aimanté (2 cm) rempli avec le catalyseur sous forme de poudre (MonoSil broyé) (figure IV.6c).

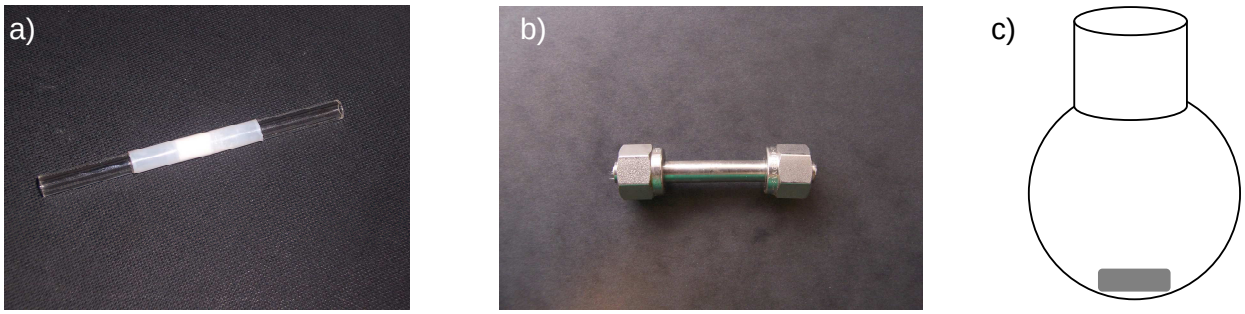


Figure IV.6. Photos des réacteurs MonoSil (a) et lit fixe (b). Schématisation du réacteur batch (c).

IV.1.2.5 Les monolithes utilisés dans cette étude

Les monolithes siliciques à porosité hiérarchique utilisés dans cette partie ont été synthétisés selon le protocole III.2.1. Sauf si mentionné autrement, ces monolithes ont été obtenus avec le polymère PEO 20 000 et avec un traitement basique à 40°C pendant 20 h (MonoSil-20-40-c, figure IV.7). Ils présentent une surface spécifique de 550 m² g^{-1}, un volume mésoporeux de 1.15 mL g^{-1}, une taille de mésopores de 12.5 nm, un volume macroporeux de 1 mL g^{-1}, une macroporosité de 5 µm et une épaisseur du squelette de 3 µm.

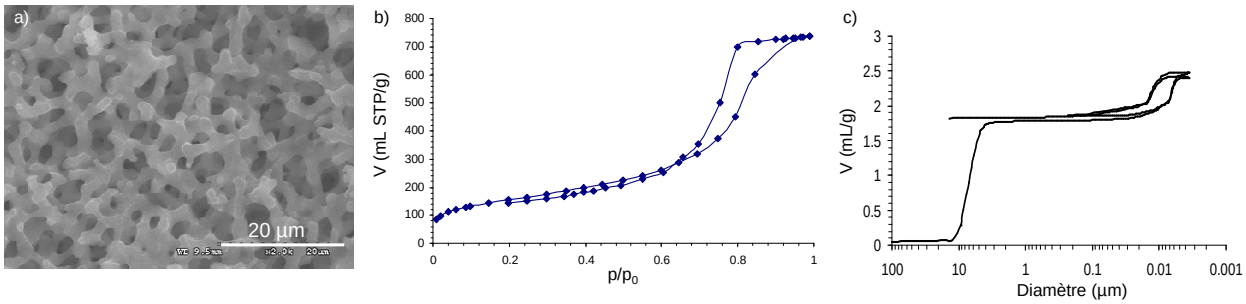


Figure V.7. Image MEB (a), isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K (b) et porosimétrie au mercure (c) d'un MonoSil-20-40-c.

IV.2 Fonctionnalisation de monolithes siliciques à porosité hiérarchique par greffage de fonctions organiques

Le greffage de silice avec des organotrialkoxysilanes est une méthode commune pour la fonctionnalisation de matériaux à base de silice [190]. Cette technique permet le recouvrement d'une surface de silice avec des groupements fonctionnels (figure IV.8).

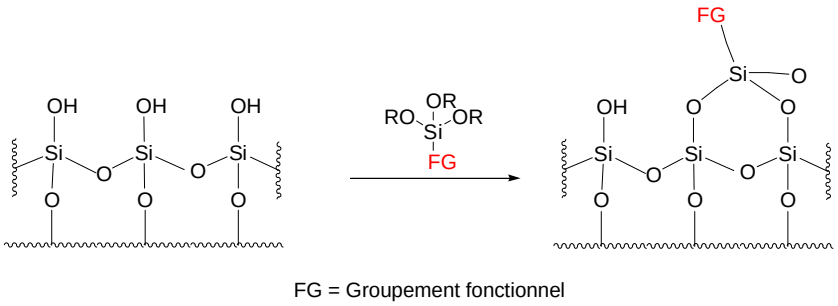


Figure IV.8. Fonctionnalisation de silice par greffage d'organotrialkoxysilanes.

IV.2.1 Protocole de fonctionnalisation de monolithes siliciques à porosité hiérarchique avec des greffons aminopropyles

Les monolithes siliciques à porosité hiérarchique ont été fonctionnalisés avec le 3-aminopropyle-triméthoxysilane (Aldrich, 97%). Pour le greffage, une solution de 50 mL d'éthanol absolu contenant un excès de 5 molécules de greffons par nm^2 de surface silicique sont employés. Pour un monolithe MonoSil-20-40-c de 2 cm (0.160 mg, 550 m^2 g^{-1}), ceci correspond à faire passer en recirculation une solution de 50 mL d'éthanol contenant 0.131 g (0.73 mmol) de 3-aminopropyle-triméthoxysilane. Les monolithes gainés sont activés à 150°C sous vide pendant 4 h avant le greffage dans un tube schlenk. Puis le monolithe est introduit dans le montage (voir section II.2.2) et la solution contenant les greffons est passée à travers le monolithe à l'aide d'une pompe HPLC en recirculation pendant 14 h avec un débit de 0.25 mL min^{-1} et une température de 70°C. Le monolithe est ensuite lavé en continu à un débit de 0.5 mL min^{-1} avec de l'éthanol (50 mL), un mélange d'éthanol/eau (50 mL/ 50 mL) et de l'acétone (50 mL). Les monolithes sont séchés à 80°C pendant 2 jours. Les monolithes préparés selon ce protocole sont appelés NH_2-MonoSil.

IV.2.2 Caractérisation de NH_2-MonoSil

Les monolithes siliciques gainés ont été fonctionnalisés directement sous flux avec de l'aminopropyle-triméthoxysilane dans l'éthanol selon le protocole IV.2.1 pour obtenir de NH_2-MonoSils. Un taux optimal de greffons est obtenu si on utilise en synthèse un excès de 5 molécules par nm² de silice, c'est ce qui a été effectué dans cette étude [191]. Le tableau IV.2 regroupe les caractéristiques texturales et la quantité de greffons obtenue par analyse d'adsorption et de désorption d'azote et ATG respectivement, pour NH_2-MonoSil et le monolithe silicique de départ (MonoSil-20-40-c).

Tableau IV.2. Caractéristiques texturales et densité de greffons aminopropyle par ATG de l'échantillon NH_2-MonoSil et du monolithe MonoSil-20-40-c.

Echantillon	ATG (mmol g^{-1})*	ATG (molécules/nm²)	S_{BET} (m² g^{-1})**	Volume mésoporeux (mL g^{-1})**	Taille mésopores (nm)
MonoSil-20-40-c	0	0	554	1.19	12.5
NH_2-MonoSil	1.41	1.6	480	1.01	10.5

* par gramme de silice
** par gramme de matériau

Pour la fonctionnalisation du monolithe silicique avec le 3-aminopropyle-triméthoxysilane, NH_2-MonoSil obtenu montre en moyenne 1.41 mmol d'aminopropyle par gramme de silice, soit une densité de 1.6 molécules par nm^2 de silice.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K montrent que le volume poreux, la taille de pores ainsi que la surface spécifique du NH_2-MonoSil diminuent de 1.19 à 1.01 mL g^{-1}, de 12.5 à 10.5 nm et de 554 à 480 m^2 g^{-1} comparé au monolithe parent (figure IV.9). Une diminution de la taille des mésopores de 2 nm est en accord avec un greffage d'aminopropylsilane à l'intérieur des mésopores. Une perte de volume (16%) plus importante qu'une perte de surface (14%) est attendue due à la diminution de la taille des pores.

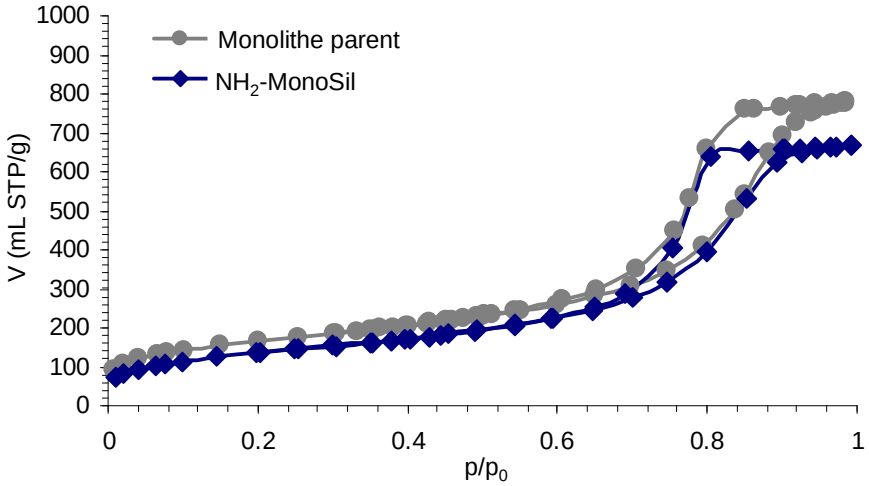


Figure IV.9. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K de l'échantillon NH_2-MonoSil et du monolithe parent (MonoSil-20-40-c).

La RMN MAS de ^{13}C et la RMN MAS de ^{29}Si permettent de confirmer le greffage covalent des groupements aminopropyl sur la surface du monolithe NH_2-MonoSil obtenu par greffage sous flux du monolithe silicique (MonoSil-20-40-c). Le spectre de RMN MAS de ^{13}C montre trois pics à 9.6, 24.0 et 43.4 ppm qui correspondent aux groupements CH_2Si, $CH_2CH_2CH_2$ et CH_2NH_2, respectivement (figure IV.10b). Le spectre RMN MAS de ^{29}Si présente quatre pics à -111, -98, -67 et -57 ppm qui correspondent aux pics Q_4 ($Si(OSi)_4$), Q_3 ($HO\text{-}Si(OSi)_3$), T_3 ($C\text{-}Si(OSi)_3$) et T_2 ($C\text{-}Si(OH)(OSi)_2$), respectivement (figure IV.10a). Les fonctions aminopropyl sont ancrées de manière covalente à la surface de l'échantillon NH_2-MonoSil par l'intermédiaire de greffage majoritairement tridentate (60%) comparés aux espèces bidentates.

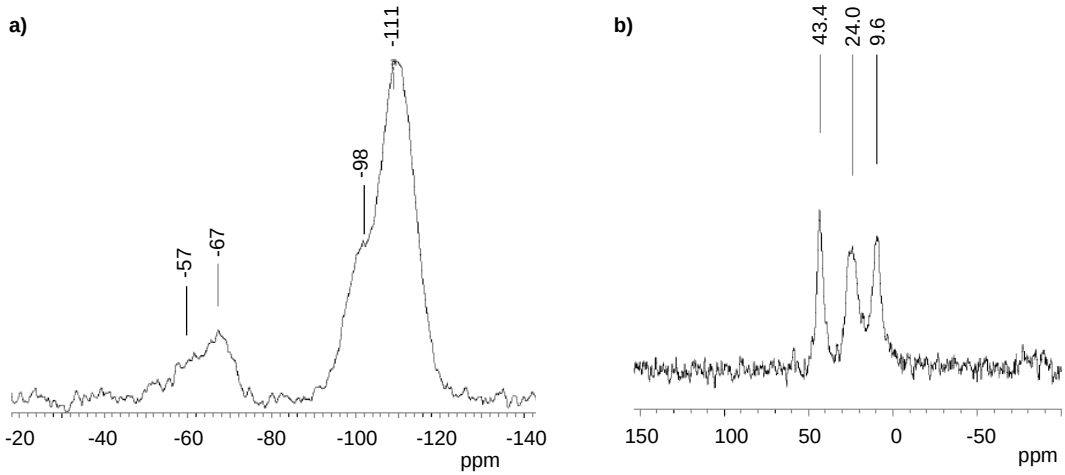


Figure IV.10. Spectres RMN MAS de ^{29}Si (a) et RNM MAS de ^{13}C (b) de l'échantillon NH_2-MonoSil.

IV.2.3 Réaction de Knoevenagel catalysée par NH_2-MonoSil

La réaction de Knoevenagel est une réaction primordiale pour la formation de liaison C-C comme nous verrons dans la section V.6.

IV.2.3.1 Protocole pour la réaction de Knoevenagel

Pour la réaction de Knoevenagel, NH_2-MonoSil gainé (2 cm, 0.16 g) est activé pendant 4 h à 150°C sous vide dans un tube schlenk avant d'être transféré dans le montage pour la catalyse sous flux (voir section II.2.2). Une solution composée de benzaldéhyde distillé (5.6 g, 50 mmol) et d'éthyl cyanoacétate (4.6 g, 40 mmol, Aldrich 98%) dans du DMSO (60 mL, ACROS) est passée avec un débit de 0.5 mL min^{-1} au travers du monolithe. Les fractions sont analysées par chromatographie en phase gazeuse (voir section II.2.3).

Pour la réaction dans un réacteur lit fixe (NH_2-lit fixe) et batch (NH_2-batch), le NH_2-MonoSil est broyé et tamisé. Les réacteurs sont remplis avec 150 mg de catalyseur. Pour la réaction en batch, plusieurs granulométries (entre 25 µm et 400 µm) de monolithe broyé ont été utilisées. Le mélange réactionnel a été agité à 80°C avec des vitesses d'agitation entre 100 et 1500 rpm. Des échantillons sont prélevés périodiquement et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

IV.2.3.2 Réaction de Knoevenagel en utilisant NH_2-MonoSil

Les propriétés catalytiques du NH_2-MonoSil ont été évaluées avec la réaction de Knoevenagel. Le monolithe greffé par des groupements aminopropyl a été étudié dans trois types de réacteurs : en monolithe (NH_2-MonoSil), en fraction broyée et tamisée en lit fixe (NH_2-lit fixe) et batch (NH_2-batch). Selon le protocole IV.2.3.1 la réaction de Knoevenagel a été réalisée en batch (NH_2-batch) entre le benzaldéhyde et l'éthyl cyanoacétate (figure IV.11) avec une fraction broyée et tamisée (50 – 100 µm) du NH_2-MonoSil à une vitesse de 1000 rpm.

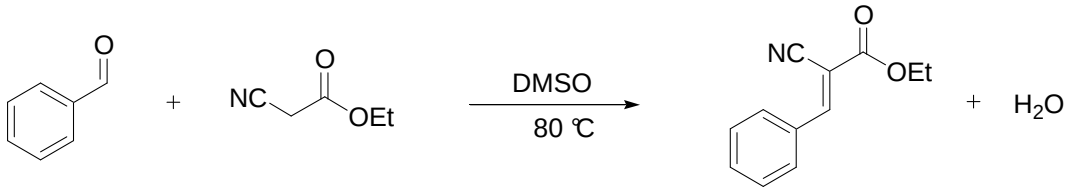


Figure IV.11. Schéma de la réaction de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et l'éthyl cyanoacétate.

La conversion de l'éthyl cyanoacétate augmente en fonction du temps (figure IV.12) pour atteindre un plateau à 82% après 10 h de réaction. Cette limitation de conversion est probablement due à la formation d'eau au cours de la réaction qui équilibre cette réaction et permet une réaction dans le sens inverse. La « productivité » du réacteur batch calculée à titre comparatif pour la suite (voir section IV.1.2.1) diminue donc avec le temps.

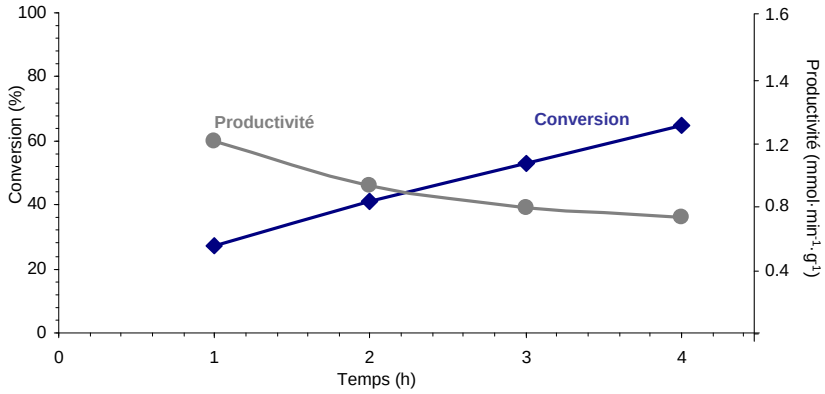


Figure IV.12. Conversion et productivité de l'éthyl cyanoacétate en fonction du temps pour le réacteur NH_2-batch.

Cette limitation de conversion peut aussi provenir de problèmes de diffusion. Pour ce réacteur NH_2-batch nous avons donc examiné si des phénomènes de diffusion affectaient cette transformation. Pour cela, nous avons mis en œuvre deux types d'expériences : (i) variation de la vitesse d'agitation en gardant la taille de grains constante et (ii) variation de la taille des grains en gardant la vitesse d'agitation constante. Les expériences (i) servent à déterminer si la réaction est limitée par la diffusion externe. En effet, une vitesse d'agitation trop faible ne permet pas aux réactifs de bien franchir la couche limite autour des grains et de bien pénétrer dans le grain de catalyseur. Les expériences de type (ii) servent à comprendre si la réaction est contrôlée par la diffusion interne. En effet, si les grains sont trop gros, les réactifs et les produits ont besoin de plus de temps pour diffuser dans le grain. Le tableau IV.3 regroupe les expériences effectuées et les productivités obtenues.

Tableau IV.3. Productivités obtenues pour la réaction de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et l'éthyl cyanoacétate après 8 h de réaction pour les expériences NH_2-batch effectuées en variant la vitesse d'agitation et la taille de grains.

	Vitesse d'agitation (taille 50-100µm) (rpm)				Taille de grains (à 1000 rpm) (µm)		
	100	500	1000	1500	<25	50-100	300-400
Conversion (%)	44	46	54	55	52	53	49
Productivité (mmol min^{-1} g^{-1})	0.65	0.66	0.80	0.82	0.77	0.78	0.72

L'augmentation de la vitesse d'agitation entraine l'augmentation de la conversion et une conversion maximale est obtenue pour une vitesse d'agitation de 1000 rpm. Pour une vitesse d'agitation de 1000 rpm, la réaction n'est plus contrôlée par la diffusion externe, car la productivité reste constante si la vitesse d'agitation est encore augmentée. Nous avons donc ensuite effectué les réactions pour l'étude de la diffusion interne à une vitesse d'agitation de 1000 rpm. La conversion pour les réactions faites avec des tailles de grains inférieurs à 25 µm, de 50-100 µm et de 300-400 µm change peu. Par conséquent, dans de particules de NH_2-MonoSil broyées la réaction est peu limitée par la diffusion interne.

Nous pouvons ainsi conclure que cette réaction de Knoevenagel est contrôlée par la cinétique de la réaction à une vitesse d'agitation supérieure à 1000 rpm et de graines de 50-100 µm. Pour les réactions batch de la suite de ce chapitre, une vitesse d'agitation de 1000 rpm sera toujours utilisée.

Les premiers travaux sur l'utilisation de NH_2-MonoSil sous flux en tant que microréacteur et dans un réacteur lit fixe (NH_2-lit fixe) ont débutés en 2008 par le Dr. Abdel El Kadib au sein du laboratoire MACS selon le protocole IV.2.3.1. La figure IV.13 montre la conversion de l'éthyl cyanoacétate en fonction du temps de réaction pour un débit constant de 0.5 mL min^{-1}. La conversion reste constante dans les deux réacteurs pendant plusieurs heures jusqu'à plus de 30 h pour le NH_2-MonoSil. Cependant, la conversion avec le NH_2-MonoSil est plus élevée comparée à celle obtenue avec le NH_2-lit fixe et est de 52% et 82%, respectivement.

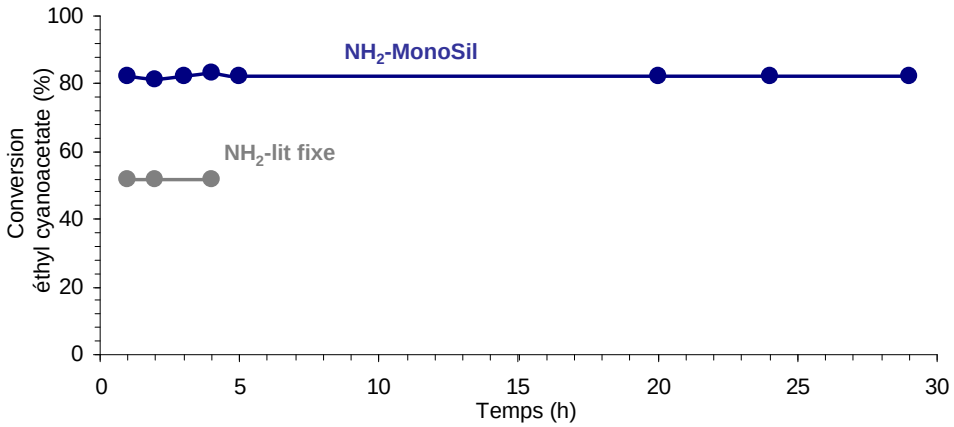


Figure IV.13. Conversion de l'éthyl cyanoacétate en fonction du temps pour le NH_2-MonoSil et le NH_2-lit fixe.

Les problèmes de diffusion externe n'ont pas été étudiés pour ces deux systèmes. Les conditions n'ont pas été optimisées, mais il est clair que pour un même temps de contact, la productivité du NH_2-MonoSil est supérieure à celle du NH_2-lit fixe, ce qui est dû à une meilleure diffusion dans le monolithe comparé au lit de particules.

La productivité pour les différents types de réacteurs a été calculée (voir section IV.1.2.1). Pour NH_2-MonoSil et NH_2-lit fixe des productivités de 1.8 et 1.1 mmol min^{-1} g^{-1}, ont été obtenues respectivement. La valeur de la productivité obtenue avec le réacteur batch évaluée à titre de comparaison pour une conversion de 65% en 4 h est de 0.7 mmol min^{-1} g^{-1}. Cela signifie que NH_2-MonoSil est 1.7 fois plus productif que NH_2-lit fixe et 2.6 fois plus productif que NH_2-batch (figure IV.14).

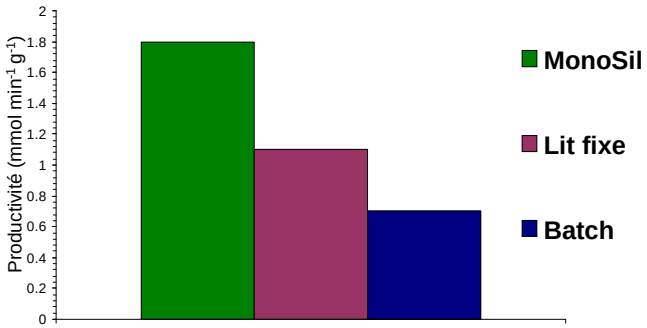


Figure IV.14. Comparaison des productivités entre les réacteurs NH_2-MonoSil, NH_2-lit fixe et NH_2-batch pour la réaction de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et l'éthyl cyanoacetate.

IV.2.3.3 Conclusion sur NH_2-MonoSil pour la réaction de Knoevenagel

Dans cette partie, nous avons mis au point une méthode de greffage de fonctions organiques sous flux. Le monolithe fonctionnalisé obtenu comporte des groupements basiques greffés par des liaisons covalentes sur la surface du monolithe. Ce monolithe a été testé en catalyse pour la réaction de Knoevenagel. Des productivités plus élevées ont été obtenues en utilisant NH_2-MonoSil en tant que microréacteur sous flux, comparé à des réacteurs lit fixe ou batch utilisant des fractions broyées du monolithe. Nous avons également constaté que la réaction de Knoevenagel en batch n'est pas limitée par la diffusion externe pour des vitesses d'agitation de 1000 rpm et que la taille des grains de monolithe n'a pas d'influence sur la conversion donc qu'il y a pas de problèmes de diffusion interne. En ce qui concerne les réacteurs sous flux, l'influence du temps de contact et les problèmes de diffusion externe n'ont pas encore été étudiées.

IV.3 Fonctionnalisation avec de l'oxyde d'aluminium et réaction de Diels-Alder

IV.3.1 Protocole de fonctionnalisation des monolithes siliciques avec de l'oxyde d'aluminium

Ce protocole a été inspiré par celui de Landau et al. [192, 193] utilisé pour fonctionnaliser les MCM-41. Les monolithes siliciques (MonoSil-20-40-c, 12 cm, 0.96 g, 0.016 mol, SiO_2) coupés en 6 parties de 2 cm au cutter sont placés dans un ballon et sont activés sous vide pendant 4 h à 150°C. Ensuite de l'aluminium-*sec*-butoxide (29 g, 0.028 mol, Aldrich 99%), de la triéthylamine (1.38 g, 0.009 mol, ACROS 98%) et du toluène anhydre (120 mL) sont ajoutés et le mélange réactionnel chauffé à 85°C et agité avec un barreau aimanté à 100 rpm pendant 8 h. La quantité nécessaire d'aluminium-*sec*-butoxide a été calculée en considérant un excès de 5 molécules d'aluminium-*sec*-butoxide par nm² de surface silicique. La composition molaire résultante est donc de 1 SiO_2 : 1.8 $Al(OsBu)_3$: 0.8 NEt_3. Le mélange est ensuite filtré et lavé avec du toluène (3 x 20 mL). Les monolithes récupérés sont ensuite plongés pendant 24 h à température ambiante dans une solution d'éthanol (20 mL) et d'eau (0.2 mL). Les groupes Al(OR) sont ainsi hydrolysés. La quantité nécessaire d'eau est calculée en considérant que la moitié des fonctions $Al(O\text{-}C_4H_9)_3$ utilisées

dans la synthèse sont adsorbés complètement sur la surface du monolithe. Les monolithes obtenus sont ensuite lavés à l'éthanol (3 x 20 mL), séchés sous air à 120°C et ensuite calcinés à 550°C pendant 8 h. Pour leur utilisation en tant que microréacteurs, ces monolithes (dorénavant nommés : Al-MonoSil) ont été gainés selon le protocole II.2.1 avec une gaine en DERAY-PTFE de la marque DSG-CANUSA à 280°C pendant 2 h.

IV.3.2 Caractérisation des Al-MonoSils

Nous avons fonctionnalisé les monolithes siliciques avec de l'oxyde l'aluminium selon le protocole IV.3.1 Le tableau IV.4 regroupe les caractéristiques texturales des Al-MonoSils.

Tableau IV.4. Caractéristiques texturales du monolithe de départ (MonoSil-20-40-c) et Al-MonoSil.

Matériau	Volume mésoporeux (mL g^{-1})	Surface BET (m^2 g^{-1})	Taille des pores (nm)
Monolithe parent	1.12	550	10
Al-MonoSil	0.89	450	9

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K révèlent que la fonctionnalisation avec de l'oxyde d'aluminium diminue le volume mésoporeux de 1.12 à 0.89 mL g^{-1}, la surface BET de 550 à 450 m^2 g^{-1} ainsi que la taille des pores de 10 à 9 nm (figure IV.14), ce qui montre bien qu'un dépôt de Al_2O_3 a eu lieu à la surface du monolithe silicique.

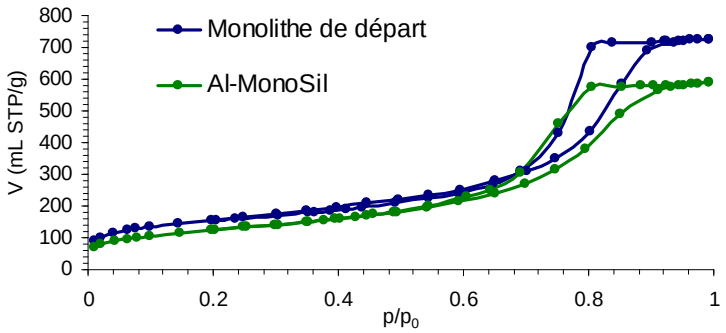


Figure IV.14. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K du monolithe de départ et d'Al-MonoSil.

Les images MEB (figure IV.15) montrent que pendant la fonctionnalisation avec de l'alumine, la macroporosité reste inchangé et figure des macropores de 5 µm et une épaisseur de squelette de 3 µm.

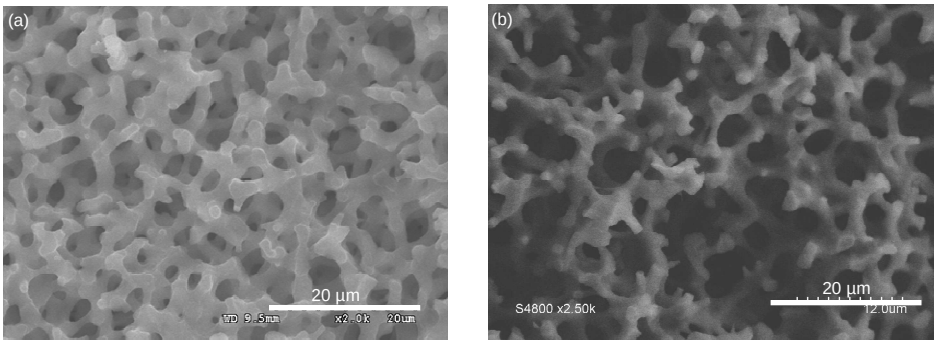


Figure IV.15. Images MEB (a) monolithe de départ (b) Al-MonoSil.

L'analyse de la dispersion de l'énergie des rayons X (EDX) d'une section transversale d'Al-MonoSil montre que la teneur en aluminium est distribuée de manière homogène sur l'ensemble de cette section. Le rapport Si/Al est d'une valeur moyenne de 6.7 (figure IV.16), soit 0.12 g d'Al_2O_3 sur le monolithe. Ce résultat est confirmé par l'analyse élémentaire.

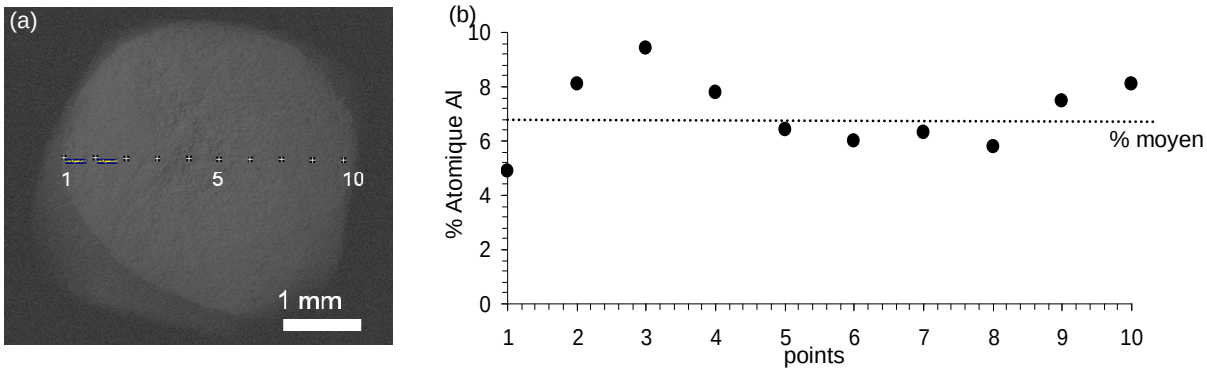


Figure IV.16. (a) Analyse EDX d'une section transversale d'Al-MonoSil; (b) pourcentage atomique d'Al dans la section transversale analysée.

La RMN MAS de ^{27}Al nous renseigne sur l'environnement de l'aluminium au sein du matériau. Le spectre obtenu est caractéristique d'une alumine ou d'une silice alumine avec un signal caractéristique d'aluminium hexacoordonné vers 10 ppm, un signal vers 30 ppm d'aluminium penta coordonné et un troisième signal vers 55 ppm caractéristique d'aluminium tétracoordonné (figure IV.17). La fonctionnalisation du monolithe semble donc donner

majoritairement un dépôt d'Al_2O_3 (déductible du pic qui correspond à l'aluminium hexacoordonné) et une petite fraction d'aluminium tétracoordonné par liaison Si-O-Al, pouvant donner lieu à une acidité de Brønsted.

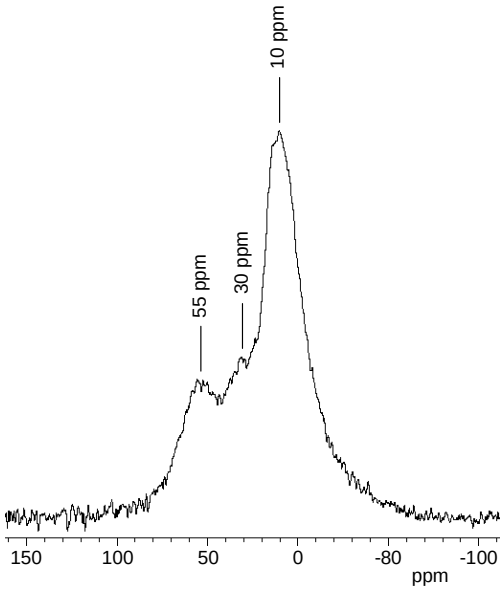


Figure IV.17. RMN MAS de ^{27}Al spectre d'un monolithe fonctionnalisé avec de l'alumine.

L'acidité d'Al-MonoSil est obtenue par TPD de l'ammoniac (voir section II.1.5). En utilisant cette méthode, une densité de sites acides de 0.73 mmol g^{-1} a été déterminée. Le profil de la courbe de désorption de l'ammoniac montre une distribution large de sites acides avec une température maximale de désorption de 220°C, caractéristique de sites acides majoritairement de force moyenne (environ 70% des sites). Des sites acides plus forts sont présents en plus faible quantité et montrent une désorption d'ammoniac au-delà de 350°C (environ 30% des sites) (figure IV.18).

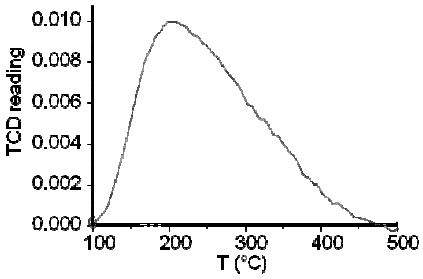


Figure IV.18. TPD de l'ammoniac de l'Al-MonoSil après désorption à 100°C pendant 2 h.

La spectroscopie infrarouge de pyridine absorbée sur Al-MonoSil permet d'évaluer la contribution de sites de Lewis et Brønsted à l'acidité globale (voir section II.1.6). Un dégazage à 150°C permet d'éliminer, des espèces pyridine physisorbées. La figure IV.19a montre que les sites acides sont pour la plupart de type Lewis, indiqué par la plus grande intensité du pic à 1453 cm^{-1}. Une petite contribution de sites Brønsted est déductible par un pic moins intense à 1546 cm^{-1} (figure IV.19). Après un dégazage à 400°C, seuls les sites forts persistent et ce sont majoritairement des sites Lewis, montrant que l'acidité forte sur Al-MonoSil est plutôt de type Lewis.

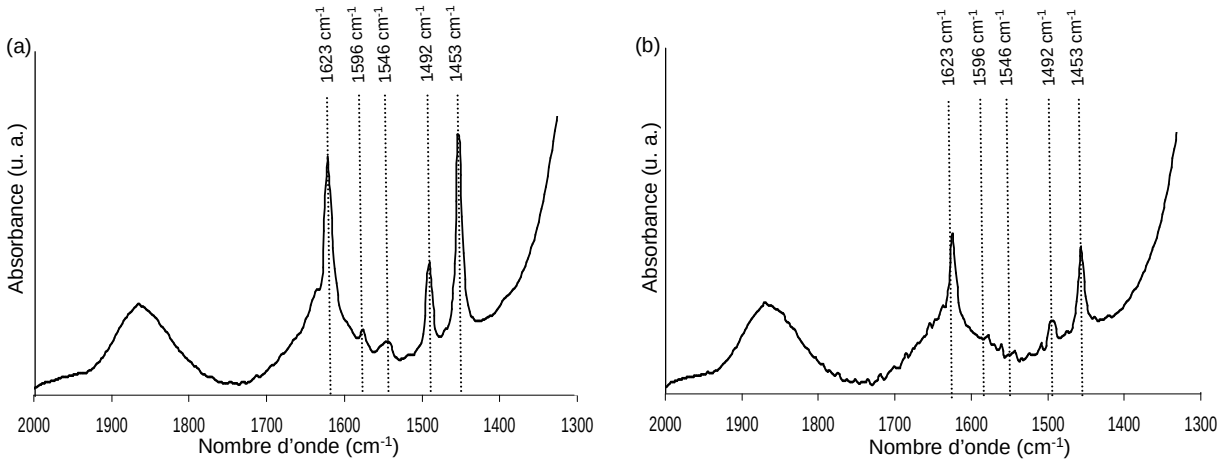


Figure IV.19. Spectres infra rouge de la pyridine adsorbée sur Al-MonoSil après dégazage à (a) 150°C et (b) 400°C.

Afin d'augmenter l'acidité d'Al-MonoSil, le double de la quantité d'aluminium-*sec*-butoxide, a été introduit pour la fonctionnalisation (10 molécules/nm²). L'acidité d'Al-MonoSil est augmentée à 0.88 mmol g^{-1} (TPD-NH_3) mais la forme extérieure du monolithe a été modifiée et des fissures sont apparues sur la surface. Ce monolithe n'est donc pas utilisable pour des réactions sous flux.

IV.3.3 Conclusion sur Al-MonoSil

L'Al-MonoSil présente donc majoritairement une acidité de type Lewis due à un dépôt d'alumine sur la surface de la silice et un peu de sites Brønsted résultants du greffage d'oxyde d'aluminium sur la silice par liaison Si-O(H^+)-Al. La quantité de sites acides est de 0.73 mmol g^{-1} avec environ 0.20 mmol g^{-1} d'acidité forte de type Lewis.

IV.3.4 La réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une cycloaddition [4+2] dans laquelle un alcène (diènophile) s'additionne à un diène conjugué pour former un dérivé du cyclohexène [194]. Diels et Alder ont été les premiers à étudier cette réaction et ont été lauréats du prix Nobel en 1950 pour les travaux relatifs à ces réactions. Les réactions de Diels-Alder sont surnommés en tant que «réactions de Mona Lisa » pour la facilité et l'« élégance » avec laquelle des dérivés du cyclohexène sont formés [195-196].

L'importance de la réaction de Diels-Alder se manifeste dans la quantité de produits naturels qui sont synthétisés par cette voie [198]. Elle a, par exemple, permis la première synthèse stéréosélective de l'opiat morphine [199].

Pour que la réaction puisse avoir lieu, il est impératif d'activer le diènophile avec un catalyseur qui agit comme accepteur d'électrons. Les catalyseurs les plus utilisés sont des acides de Lewis en phase homogène, pour la plupart à base d'aluminium(III) ou de fer(III) (par exemple : $AlCl_3$ et $FeCl_3$) [200, 201]. Ces catalyseurs montrent plusieurs inconvénients : la difficulté de séparation et de récupération des catalyseurs, la régénération des catalyseurs désactivés et la corrosion et la toxicité élevée de certains catalyseurs. Le remplacement de ces acides par des catalyseurs hétérogènes permet d'éviter ces inconvénients et est donc d'une importance capitale. Les premiers essais d'une réaction de Diels-Alder catalysée par des zéolithes ont montré des résultats encourageants [202]. Pourtant, les inconvénients liés à la taille des pores limitée des zéolithes ne permettent pas la synthèse de molécules volumineuses. Une autre approche a été conçue par Kugita et al. [203] en utilisant des catalyseurs à base de MCM-41 fonctionnalisés avec de l'oxyde d'aluminium dans les réactions de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et des aldéhydes α,β-insaturés. Ils ont démontré que l'emploi de ces silices mésoporeuses fonctionnalisées permettait d'obtenir un rendement 1.5 fois supérieur à celui obtenu avec de l'$AlCl_3$ pour la réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène (2 mmol) et le crotonaldéhyde (2 mmol) pour une durée de réaction de 2 h à 37°C avec une A-MCM-41 (Si/Al = 50, 0.02 g) dans 20 mL dichlorométhane.

IV.3.4.1 Protocole de la réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est catalysée par des monolithes fonctionnalisés avec de l'oxyde d'aluminium (Al-MonoSil) en utilisant le montage sous flux (voir section II.2.2). Al-MonoSil gainé (1 cm, 76 mg) est activé pendant 4 h à 150°C sous vide dans un tube schlenk, puis est transféré dans le montage pour la catalyse sous flux. Une solution contenant du cyclopentadiène distillé (264 mg, 4 mmol) et du crotonaldéhyde (224 mg, 4 mmol, Aldrich, 97%) dans du dichlorométhane déshydraté (20 mL, Aldrich) est préparée. Ce mélange est passé au travers des Al-MonoSil à 37°C à l'aide d'une pompe HPLC à des débits variant entre 0.01 et 0.5 mL min^{-1}. La concentration en réactifs et produits est déterminée par analyse GC en utilisant le dodécane en tant que standard (voir section II.2.3).

Les réactions de Diels-Alder effectuées dans les réacteurs batch sont effectuées dans des ballons (100 mL) avec un barreau aimanté dans les mêmes conditions que pour les réactions sous flux en utilisant un agitateur magnétique et une fraction broyée et tamisée (50 – 100 µm) d'Al-MonoSil.

Pour obtenir les produits purs, le mélange résultant (environ 30 mL) est lavé avec de l'eau (30 mL). La phase aqueuse est extraite trois fois avec du CH_2Cl_2 (30 mL). Les phases organiques récoltées sont séchées en utilisant du Na_2SO_4. Après évaporation du solvant, l'huile brute est purifiée par chromatographie sur colonne en utilisant un mélange d'acétylacétate d'éthyle : heptane (10 :0.1). Après évaporation du solvant, on obtient une huile jaune de 3-méthyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carbaldéhyde.

IV.3.4.2 Réaction de Diels-Alder catalysée par Al-MonoSil

Notre objectif a été d'utiliser le monolithe silicique fonctionnalisé avec de l'oxyde d'aluminium (Al-MonoSil) en tant que microréacteur catalytique pour la réaction de Diels-Alder entre le crotonaldéhyde et le cyclopentadiène qui conduit aux produits *exo* et *endo* présentés dans la figure IV.20.

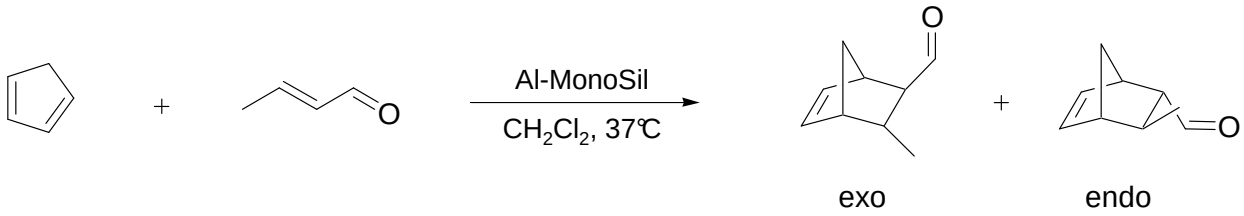


Figure IV.20. Réaction de Diels-Alder entre le crotonaldéhyde et le cyclopentadiène avec Al-MonoSil.

Nous avons dans un premier temps effectué la réaction dans un réacteur batch avec Al-MonoSil broyé et tamisé entre 50 et 100 µm. Pour la réaction catalytique, nous avons procédé selon le protocole IV.3.4.1. La figure IV.21 montre la conversion du crotonaldéhyde en fonction du temps. Nous pouvons observer que la conversion augmente avec le temps et arrive à un palier pour 80% de conversion après 20 h de réaction.

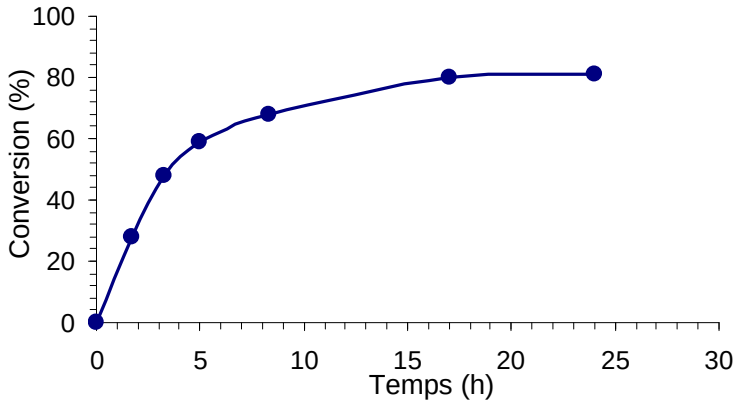


Figure IV.21. Conversion du crotonaldéhyde en fonction du temps de réaction à 37°C en batch avec Al-MonoSil broyé (50 – 100 µm).

Nous avons ensuite mis en œuvre des réactions en utilisant Al-MonoSil en tant que microréacteur sous flux. Pour cela, nous avons utilisé le montage décrit dans le chapitre II.2 pour la catalyse sous flux et nous avons procédé selon le protocole IV.3.4.1.

La figure IV.22 montre l'évolution de la conversion du crotonaldéhyde en fonction du temps de réaction. Pour savoir si la réaction était limitée par la diffusion externe (voir section IV.1.2), 4 monolithes de tailles différentes (1, 2, 3 et 4 cm pour Al-Monosil-1, -2, -3, -4) ont été testés avec des flux de 0.01, 0.02, 0.03 et 0.04 mL min^{-1}, respectivement. Ces conditions correspondent à un temps de contact de 16 minutes pour toutes les réactions. Les monolithes ont une masse de 76 mg par cm.

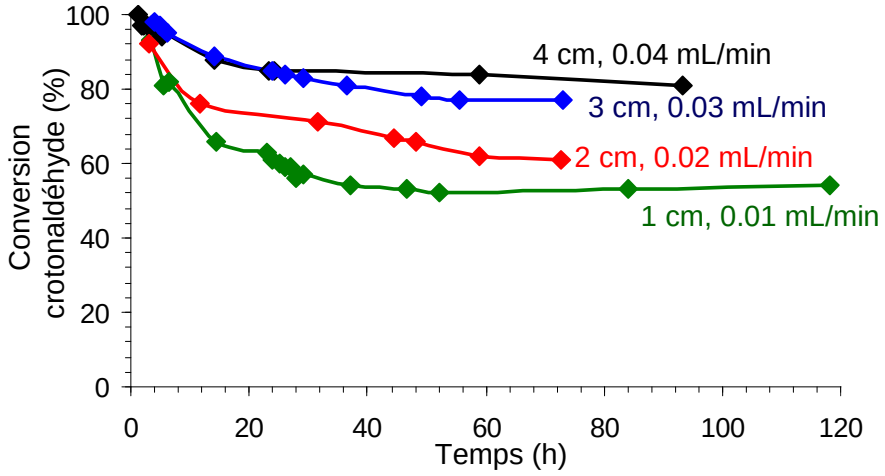


Figure IV.22. Conversion du crotonaldéhyde en fonction du temps pour quatre monolithes de longueur différente pour un même temps de contact (16 min).

Premièrement nous constatons que la réaction subit une désactivation dans le temps quelque soit la longueur du monolithe et le débit utilisé. Cette désactivation est attribuée à la fraction d'acidité forte et/ou de Brønsted présente dans Al-MonoSil. Nous sommes donc ici en présence d'une réaction présentant des problèmes de désactivation et de diffusion externe, puisque les conversions diffèrent pour un même temps de contact. Cependant pour Al-MonoSil de 3 et 4 cm avec de débit de 0.03 et 0.04 mL min^{-1}, le profil de conversion est très similaire donc, dans ces cas, la réaction est peu limitée par des problèmes de diffusion externe contrairement aux Al-MonoSil de 1 et 2 cm (avec des débits de 0.01 et 0.02 mL min^{-1}). En dehors des problèmes de diffusion externe, Al-MonoSil-3 et -4 montrent une conversion initiale de 100%, suivie d'une désactivation sur 20 h pour atteindre ensuite une conversion constante de 80%, stable pendant plus de 4 jours. Afin de palier cette désactivation une adsorption préalable d'ammoniac suivi d'une activation à 300°C aurait pu être effectuée pour passiver les sites acides forts. Ceci est connu pour les zéolithes [204] et serait à examiner dans le cadre de cette réaction pour voir si la fraction d'acidité forte présente dans Al-MonoSil est responsable de cette désactivation.

Afin de mieux comprendre le phénomène de diffusion externe, nous avons effectué des expériences avec les 4 monolithes de tailles différents en variant le temps de contact. Les points de la figure IV.23 correspondent aux conversions obtenues après au moins 100 h de réaction, où nous pouvons considérer que la conversion est constante et qu'il n'y a plus de désactivation.

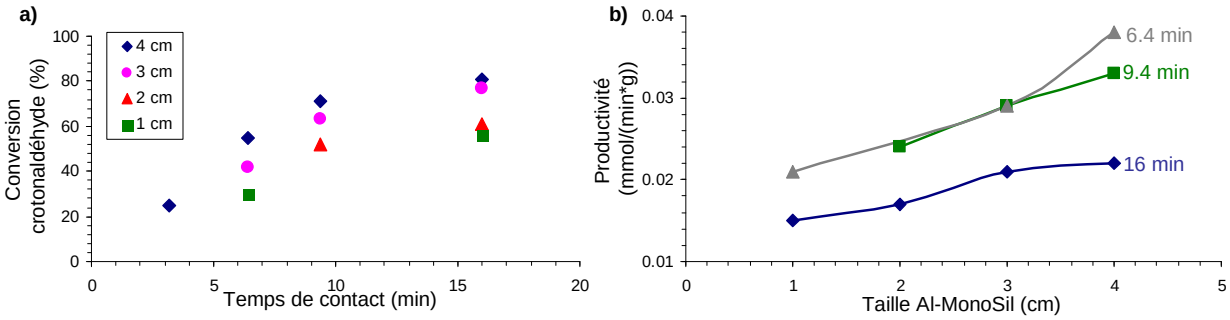


Figure IV.23. Conversion du crotonaldéhyde en fonction du temps de contact (a) et productivité en fonction de la longueur du monolithe (b) pour les monolithes : Al-MonoSil-1, Al-MonoSil-2, Al-MonoSil-3 et Al-MonoSil-4 de 1, 2, 3 et 4 cm respectivement.

Les expériences présentées dans la figure IV.23 montrent que toutes les réactions sont contrôlées par la diffusion externe sauf les expériences effectuées avec les monolithes Al-MonoSil-3 et Al-MonoSil-4 avec un temps de contact de 16 min qui montrent une conversion ainsi qu'une productivité comparable pour les deux monolithes. Nous observons que la conversion augmente avec le temps de contact (figure IV.23a), ce qui paraît logique pour une réaction lente, pour atteindre un maximum entre 10 et 15 minutes de temps de contact. Pour Al-MonoSil-4, la conversion augmente de 55% à 81% pour des temps de contact entre 6.4 et 16 min, respectivement. Cependant, la productivité diminue de 0.038 à 0.022 mmol g^{-1} min^{-1} pour les temps de contact de 6.4 et 16 min, respectivement. Un compromis est donc à trouver entre conversion et productivité. Un tel catalyseur pourrait produire entre 32 et 52 kg de produit par kg de catalyseur et par semaine.

Cette réaction a ensuite été mise en œuvre dans un réacteur à lit fixe (Al-lit fixe) en utilisant une fraction broyée et tamisée (50 – 100 µm) d'Al-MonoSil (0.162 g) correspondant à la masse d'un monolithe de 2 cm (Al-MonoSil-2). Le réacteur a été alimenté avec un débit de 0.02 mL min^{-1}. Dans la figure IV.24, les conversions du crotonaldéhyde obtenues avec le réacteur Al-lit fixe et avec Al-MonoSil-2 sont comparables, ce qui signifie que l'homogénéité du flux apporté par le monolithe n'a pas beaucoup d'influence sur la conversion, car la réaction est majoritairement limitée par d'autres facteurs tels que la diffusion externe dans le cas des réacteurs de 2 cm.

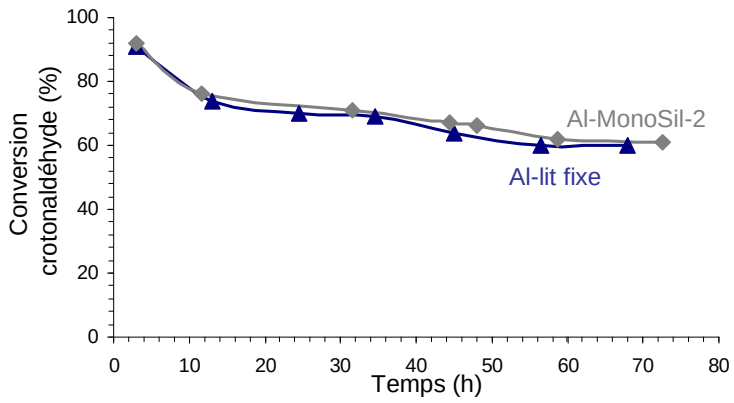


Figure IV.24. Conversion du crotonaldéhyde en fonction du temps pour le réacteur Al-lit fixe (0.162 g) et Al-MonoSil-2 avec un débit de 0.02 mL min^{-1}.

Même s'il est inexact de parler de productivité pour les réacteurs batch, la seule façon de comparer des réacteurs Al-batch et Al-MonoSil est de calculer une productivité « équivalente » pour un même taux de conversion (mais qui va varier en fonction du temps de réaction).

La productivité d'Al-MonoSil en flux est toujours plus élevée que pour Al-batch. Par exemple, pour une conversion constante de 55 % avec l'Al-MonoSil-4 (temps de contact 6.4 min) une productivité de 0.037 mmol min^{-1} g^{-1} est obtenue. En revanche, le Al-batch (57%, 5 h) présente une productivité de 0.024 mmol min^{-1} g^{-1}, ce qui signifie que l'Al-MonoSil en flux est presque deux fois plus productif que l'expérience en statique. L'Al-MonoSil a aussi été recyclé. Un profil de désactivation similaire est obtenu pour cette expérience.

La réaction de Diels-Alder entre le crotonaldéhyde et le cyclopentadiène (figure IV.20), entraîne la formation de deux diastéréoisomères, les produits : *endo* et *exo*.

Pour obtenir les diastéréoisomères purs, le mélange réactionnel a été traité selon le protocole IV.3.4.1. La spectroscopie RMN liquide du ^{1}H montre les pics caractéristiques du proton aldolique $H_{(1)}$ couplé avec le proton $H_{(2)}$ qui donne un doublet (figure IV.25). Le proton aldolique du produit *endo* $H_{(1endo)}$ a une constante de couplage légèrement plus élevée (J = 2.8 Hz) que la constante de couplage du produit *exo* ($H_{(1exo)}$, J = 2.7 Hz), comme l'ont montré Davis et al. [205] et Heinen et al. [206] pour les dérivés du norbonène. On peut ainsi déduire du spectre que le doublet le plus intense est dû au couplage du proton aldolique $H_{(1endo)}$ avec le proton $H_{(2endo)}$ du produit *endo*, et que le doublet le moins intense est dû au couplage du proton aldolique de la molécule *exo* $H_{(1exo)}$ avec le proton $H_{(2exo)}$. La stéréosélectivité de la réaction de Diels-Alder catalysée par Al-MonoSil donne un rapport

endo/*exo* de 9/1. Le produit moins stable est formé avec Al-MonoSil à l'inverse de ce qui est normalement trouvé dans la littérature [203].

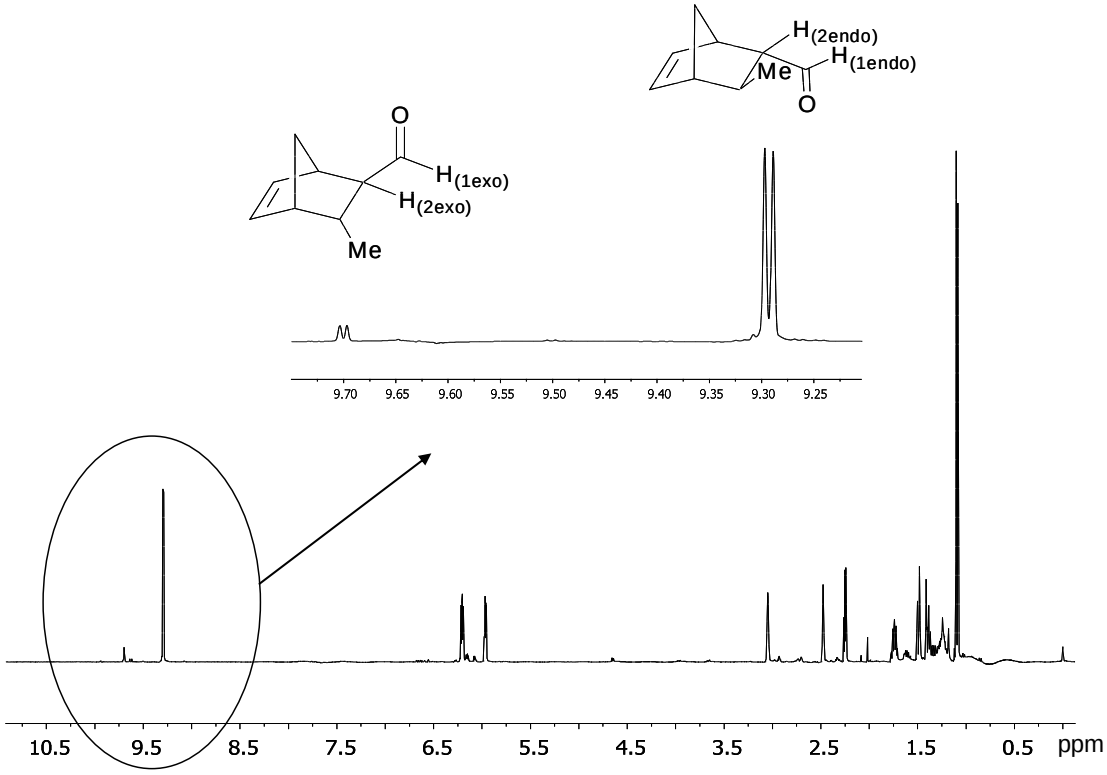


Figure IV.25. Spectre RMN liquide du ^{1}H des produits obtenus lors de la réaction de Diels-Alder entre le crotonaldéhyde et le cyclopentadiène.

En effet pour la même réaction et en utilisant une silice mésoporeuse fonctionnalisée avec de l'oxyde d'aluminium (Al-MCM-41) dans les mêmes conditions, Kugita et al. [203] obtiennent un rapport *endo*/*exo* de 1.06 /1, avec un rendement de 60% après 2 h de réaction à 37°C. Le rendement est comparable à celui obtenu en utilisant Al-MonoSil en batch (2h, 40%) avec une stéréosélectivité très différente (Al-MonoSil : *endo*/*exo* = 9). Ce résultat est surprenant, car il n'a jamais été décrit dans la littérature qu'une cyclisation de Diels-Alder entre le crotonaldéhyde et le cyclopentadène catalysée par de l'alumine ou par des acides Lewis à base de aluminium(III) pouvait donner une stéréosélectivité élevée comme celle atteinte avec Al-MonoSil. Une stéréosélectivité comparable a été obtenue pour les trois types de réacteurs : Al-MonoSil, Al-batch et Al-lit fixe, ce qui démontre que la sélectivité obtenue n'est pas liée à l'utilisation des matériaux en flux mais est propre à ce matériaux.

Une stéréosélectivité comparable a déjà été obtenue avec des liquides ioniques comportant une acidité de Lewis faible [207, 208]. La sélectivité *endo*/*exo* a alors été attribuée à des interactions solvophobiques générant des « pression internes » qui maintiennent les

réactifs dans des « cavités de solvants » pendant le procédé et favorisent leur interaction [209]. Dans le cas d'Al-MonoSil, des cavités de ce genre pourraient être représentées par les macropores du monolithe qui ne sont pas présents dans Al-MCM-41 [203] et pourraient expliquer la forte stéréosélectivité pour le produit *endo* observée. Cette hypothèse a écartée, car une silice non poreuse (Aerosil®, Degussa) fonctionnalisée selon le protocole IV.3.1 donne une stéréosélectivité comparable avec celle obtenue avec Al-MonoSil. Il est ainsi envisageable que les Al-MCM-41 utilisés par Kugita et al. [203] favorisent la production du produit *exo* dû à la taille des mésopores de 4 nm.

IV. 3.4.3 Conclusion sur Al-MonoSil pour la réaction de Diels-Alder

La fonctionnalisation des monolithes siliciques par de l'oxyde d'aluminium, comme décrit précédemment, est une voie simple pour introduire des fonctions acides dans les monolithes siliciques hiérarchiques (macro-/mésoporeux). L'avantage de cette approche est une meilleure stabilité thermique comparée au greffage d'acides organiques et une force acide différente, majoritairement de type Lewis.

Les monolithes fonctionnalisés par de l'oxyde d'aluminium ont été utilisés dans trois types de réacteurs différents : en tant que monolithe en flux (Al-MonoSil), broyé en batch (Al-batch) et broyé sous flux (Al-lit fixe) pour la réaction de Diels-Alder entre le crotonaldéhyde et le cyclopentadiène. En batch, la réaction atteint un maximum de conversion à 80% après 16 h de réaction. En flux, nous avons montré que cette réaction montrait à la fois des problèmes de désactivation du catalyseur (conversion initiale de 100% qui diminue à 82% après 20 h) et des problèmes de diffusion externe. Cette réaction est lente et nécessite un temps de contact long. En augmentant la vitesse du flux et en prenant un monolithe plus long, il a été possible de s'affranchir des problèmes de diffusion externe et de minimiser la désactivation du catalyseur. Pour des réactions lentes, comme celle-ci, il ne semble pas y avoir une différence entre un monolithe et un réacteur à lit fixe, contrairement à ce qui a été montré pour les réactions de Knoevenagel (voir section IV.2.3) où le réacteur monolithe offre une productivité supérieure.

Quelque soit le type de réacteur, la forte stéréosélectivité en produit *endo* (90%) obtenue pour cette réaction en utilisant Al-MonoSil est très surprenante. Une explication satisfaisante pour le phénomène fera l'objet de futures études. Un Al-MonoSil avec des

mésopores de 4 nm devrait être synthétisé et utilisé dans la synthèse pour voir si une diminution de la sélectivité est obtenue.

Dans la suite de ces travaux, il sera intéressant de démontrer qu'une diastéréosélectivé proche de 100% pourrait être atteinte avec ces matériaux pour des réactions de Diels-Alder utilisant des substrats, qui de par leur exposition stérique, sont déjà plus favorables à la formation du produit *endo*.

IV.4 Fonctionnalisation des monolithes siliciques par synthèse *in situ* de CuBTC et leur utilisation pour la réaction de Friedländer

Un autre enjeu de la thèse a été la fonctionnalisation des monolithes siliciques à porosité hiérarchique avec du CuBTC pour combiner les avantages de l'utilisation des monolithes siliciques avec ceux du CuBTC. Le CuBTC montre en effet des activités intéressantes en catalyse notamment en tant qu'acide de Lewis.

IV.4.1 Introduction sur les MOFs et le CuBTC

Les MOFs (de l'anglais : Metal Organic Frameworks) sont des composés cristallins qui comportent en général un ion métallique et un ligand organique [210, 211]. Grâce à leur structure microporeuse et leur faible masse, ces matériaux développent de grandes surfaces spécifiques et de grands volumes poreux. Ils trouvent des applications potentielles en tant que systèmes pour l'optoélectronique [212], détecteurs [213], stockage et séparation de gaz [214], libération de principes actifs [215] et catalyseurs [216].

Un membre de la famille des MOFs est le $[Cu_3(BTC)_2]$ (BTC = 1,3,5-benzène tricarboxylate), noté CuBTC, avec une structure comparable à celle des zéolithes (figure IV.26) [217]. Il présente une structure cubique et contient de canaux parallèles de 0.9 nm et des cages tétraédriques de 0.5 nm qui sont connectées aux canaux par des fenêtres triangulaires d'un diamètre de 0.35 nm [218].

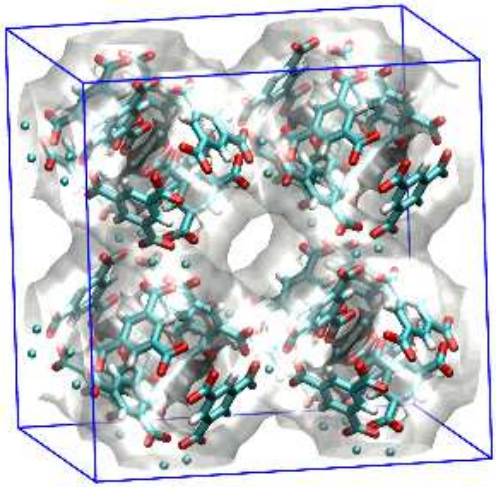


Figure IV.26. Représentation du CuBTC [218].

Grâce au Cu^{2+}, ce matériau montre une activité catalytique élevée pour des réactions catalysées par des acides de Lewis, telles que les réactions de Diels-Alder, l'isomérisation d'oxyde d'α-pinène, la cyclisation du citronellal [219] et la réaction de Friedländer [220].

La formation de CuBTC dans des matériaux poreux à base de silice est une nouvelle stratégie pour utiliser les avantages des deux matériaux. L'équipe de De Vos [221] a par exemple inséré du CuBTC dans la silice Nucléosil-100 (5 µm de taille de particules) pour combiner l'avantage de la morphologie des particules de silice avec les propriétés séparatrices du CuBTC. Le matériau hybride résultant a ensuite été testé pour des applications en chromatographie où il montre une augmentation des propriétés de séparation comparé au CuBTC dont les grains sont inhomogènes en taille. Par cette approche, ils ont ainsi été capables de combiner les avantages des deux matériaux : les propriétés de séparation du CuBTC dues aux interactions avec le système conjugué des électrons π [222] et les propriétés d'une silice mésoporeuse de taille de particules bien définie en tant que phase stationnaire.

IV.4.2 Protocole de fonctionnalisation de monolithes siliciques avec le CuBTC

Une solution de précurseurs de $[Cu_3(BTC)_2]$ (nommé : CuBTC) est d'abord préparée dans un bécher (50 mL), en ajoutant du $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (1.22 g, 5 mmol, Aldrich 99%) et du 1,3,5-benzènetricarboxylate (0.58 g, 2.76 mmol, Aldrich 99%) dans du DMSO (5 g, pour la solution-1 et 10 g pour la solution-2).

Le monolithe silicique à porosité hiérarchique (MonoSil-20-40-c, 2 cm, 160 mg) est activé à 150°C sous vide pendant 4 h dans un tube schlenk et est ensuite immergé dans la solution de précurseur dans un flacon en polypropylène. Le réacteur est fermé et transféré dans une étuve à 100°C jusqu'à ce que le monolithe soit complètement imbibé avec la solution, le monolithe devient transparent au bout de 3 h. Le monolithe est ensuite lavé dans de l'éthanol (20 mL) à 80°C sous reflux pendant 1 h et séché pendant 2 h à 80°C et 12 h à 120°C. Pour l'utilisation de ce monolithe (nommé CuBTC-MonoSil) en tant que microréacteur, un gainage a été effectué selon le protocole II.2.1 avec une gaine de la marque Plastimeuse à 180°C.

IV.4.3 Synthèse du CuBTC dans les monolithes siliciques à porosité hiérarchique

IV.4.3.1 Synthèse de cristaux de CuBTC

La solution de précurseurs de Cu_3BTC_2 (voir protocole IV.4.2) composée de $Cu(NO_3)_2$ et de BTC avec un rapport molaire de 3/1.65 (dans 5 g de DMSO, solution-1) a été évaporée dans une boîte de pétri pendant 72 h à 120°C afin d'obtenir les cristaux de CuBTC. La poudre bleue résultante a été analysée par ATG pour déterminer la quantité perdue en chauffant jusqu'à 900°C (figure IV.27a). Une perte de masse de 23.2% entre 60 et 150°C correspond à la quantité d'eau présente dans le CuBTC (dans la littérature il est décrit que 9 molécules d'eau sont présentes dans le matériau par unité de Cu_3BTC_2) [223]. Une perte de 45.1% en masse entre 280 et 310°C correspond à la quantité d'organique (BTC) présente dans le matériau. Le résidu de masse (31.7%) est attribuable au CuO formé pendant la calcination. Une perte de masse de 10 mg à 300°C correspond à une quantité de CuBTC déshydraté de 17 mg. Cette observation nous permettra de calculer la teneur en CuBTC dans les monolithes par la suite. La partie organique de CuBTC représente 58.7% de sa masse déshydratée.

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K est de type I, caractéristique pour un matériau microporeux avec une surface spécifique « BET équivalente » de 700 $m^2\ g^{-1}$ et un volume microporeux de 0.30 mL g^{-1} (figure IV.27b). Ces valeurs sont inférieures à celles décrites dans la littérature (surface spécifique : 1571 $m^2\ g^{-1}$ et volume microporeux : 0.79 mL g^{-1}) [223], qui est probablement du au dégazage à 100°C (au lieu de 150°C).

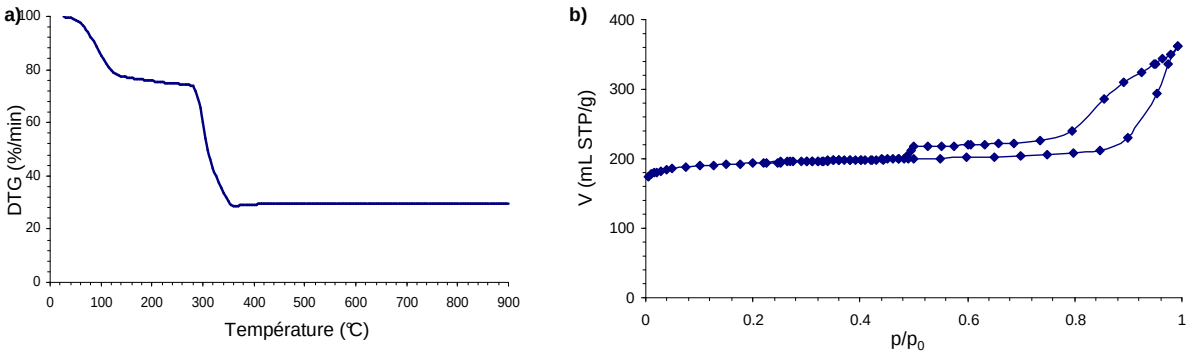


Figure IV.27. ATG (a) et isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K (b) du CuBTC.

Le diffractogramme des rayons X montre les pics caractéristiques pour la phase CuBTC (figure 28a). A partir des images MEB nous déduisons que la taille de cristallites est de 20 à 30 µm (figure 28b), une valeur qui est aussi calculée à partir du diffractogramme des rayons X par l'équation de Scherrer.

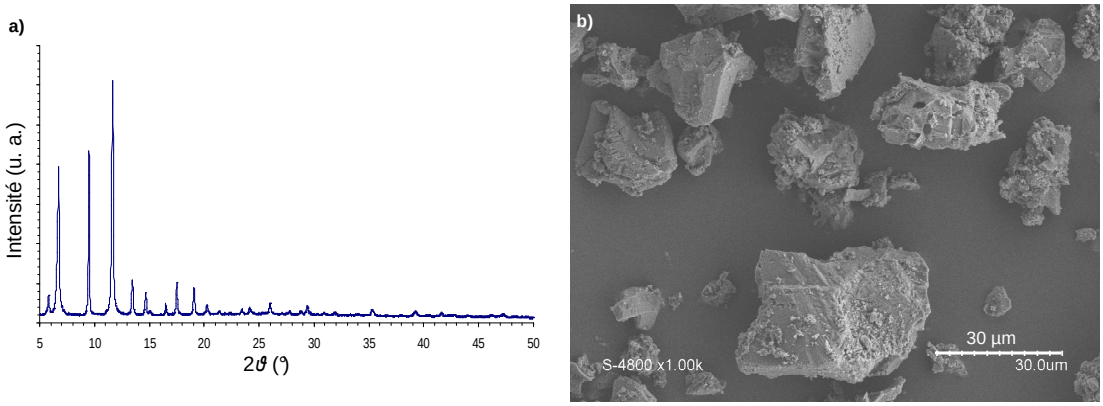


Figure 28. Diffractogramme des rayons X (a) et images MEB du CuBTC (b).

IV.4.3.2 Incorporation de CuBTC dans les monolithes siliciques

Nous avons ensuite utilisé plusieurs protocoles pour incorporer le CuBTC dans les monolithes siliciques à porosité hiérarchique en utilisant les solutions de précurseurs décrites dans le protocole IV.4.2.

Premièrement, nous avons essayé d'imprégner sous flux un monolithe silicique gainé avec la solution de précurseurs (solution-1) (voir montage section II.2.2). Les expériences

PT1564 et PT1565 ont été effectuées à 100°C à des débits de 0.01 mL min^{-1} pendant 72 h et 0.1 mL min^{-1} pendant 18 h, respectivement. Après imprégnation, un lavage avec de l'éthanol est effectué et les monolithes se décolorent complètement, indiquant qu'il n'y a pas de CuBTC qui s'est formé dans les monolithes. L'ATG confirme l'absence de composés organiques (pas de perte de masse à 300°C) dans ces échantillons.

Nous avons ensuite essayé d'introduire le CuBTC par traitement thermal dans un monolithe gainé. Pour ce faire, un monolithe gainé de 1 cm a été imprégné avec 0.6 mL de la solution-1 en utilisant une seringue. Le monolithe a ensuite été mis dans une étuve à 100°C pendant 72 h (PT1569). Le monolithe est ensuite lavé avec de l'éthanol sous flux (voir section II.2.2) avec un débit de 0.5 mL min^{-1} où une décoloration du monolithe est remarquée. L'ATG montre que 20.46 mg de CuBTC (perte de masse de 1%) se sont formés par gramme de silice dans le monolithe (figure IV.29a). L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K indique que le volume mésoporeux a diminué de 0.10 mL g^{-1} (figure IV.29b).

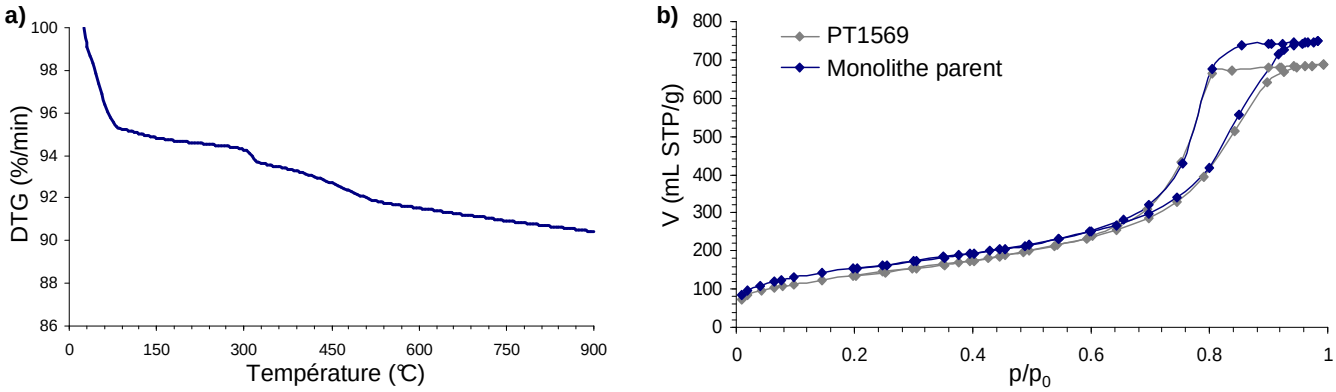


Figure IV.29. ATG de PT1569 (a) et isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K de l'échantillon PT1569 et du monolithe parent (b).

Malgré la présence détectable de CuBTC dans l'échantillon PT1569, la quantité incorporée de CuBTC dans le monolithe est très faible. Le diffractogamme de rayons X ne montre pas de pics caractéristiques du CuBTC. De plus, ce protocole ne permet pas d'obtenir une distribution homogène de CuBTC dans l'ensemble du monolithe. En effet, une coupe transversale du monolithe montre que la couleur bleue (typique pour le CuBTC) est uniquement repérable en périphérie du monolithe. L'intérieur est resté blanc. Le CuBTC ne se forme pas de manière homogène dans le monolithe. Ce protocole n'est donc pas utilisable pour obtenir des monolithes fonctionnalisés avec du CuBTC.

Etant donné la difficulté de former le CuBTC dans des monolithes déjà gainés, nous avons essayé de préparer le CuBTC dans les monolithes par évaporation en utilisant des

monolithes non gainés. Par l'imprégnation des monolithes (protocole IV.4.2) avec les deux solutions plus ou moins concentrées (5 g DMSO : solution-1 et 10 g DMSO : solution-2), nous avons obtenu les monolithes nommés respectivement PT1571 et PT1583. La taille des cristallites de CuBTC présentes dans les monolithes est déductible des DRX et la quantité de CuBTC est déductible de l'ATG et les caractéristiques texturales des échantillons sont regroupées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Propriétés de densité et caractéristique texturales du monolithe parent et du PT1571 et PT1583.

Echantillon	ATG*	Taille mésopores (nm)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Volume mésoporeux ($mL\ g^{-1}$)	Taille cristallites (nm)
Monolithe parent	0	12.5	528	1.17	0
PT1571	255	11	333	0.80	70
PT1583	321	11.5	492	0.88	50

* mg CuBTC déshydratés/g SiO_2 monolithe

Les diffractogrammes des rayons X montrent que pour l'échantillon PT1571 obtenu avec la solution concentrée de précurseurs (solution-1), la plupart des pics caractéristiques pour la phase CuBTC sont présents. Un pic large vers $2\vartheta = 20°$ est caractéristique de la silice amorphe. Pour l'échantillon PT1583 préparé avec une solution diluée de précurseurs (solution-2), les pics du CuBTC sont présents mais beaucoup moins intenses (figure IV.30).

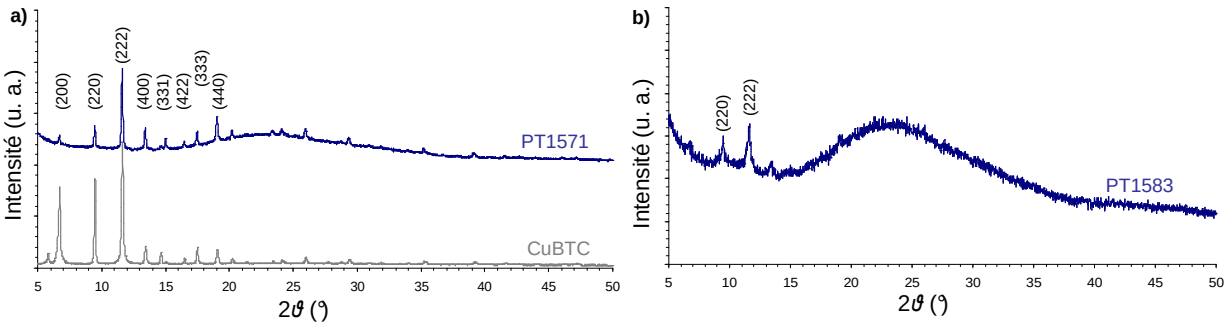


Figure IV.30. Diffractogrammes des rayons X du CuBTC pur et des échantillons PT1571 (a) et PT1583 (b), où le CuBTC a été incorporé dans les monolithes siliciques à partir d'une solution concentrée et diluée, respectivement.

A partir des diffractogrammes des rayons X, la taille des cristallites a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer (voir section II.1.2). Pour les échantillons PT1571 et PT1583, des tailles de cristallites de 70 et 50 nm ont été obtenues, respectivement. Ceci signifie que les cristaux de CuBTC sont de cinq à sept fois plus grands que la taille des mésopores présents dans les monolithes. Par conséquent, les cristaux de CuBTC ne devraient pas se situer dans les mésopores mais dans les macropores. Néanmoins, ces valeurs sont approximatives car la présence d'une faible quantité de grandes particules peut influencer fortement la taille moyenne des particules obtenues par le calcul de Scherrer issu des DRX.

A partir des ATG, la quantité de BCT est déductible. Il est ainsi possible de remonter à la quantité de CuBTC présente dans les monolithes. Pour les échantillons PT1571 et PT1583, des pourcentages massiques de 20.4 et 23.8, respectivement ont été calculés, ce qui correspond à 255 et 321 mg de CuBTC déshydraté par gramme de silice hydroxylée (figure IV.31). Il est à noter que dans le cas de l'échantillon PT1583, préparé avec une solution diluée, il reste des traces de DMSO piégé dans le CuBTC comme le montre la perte de masse entre 180 et 300°C.

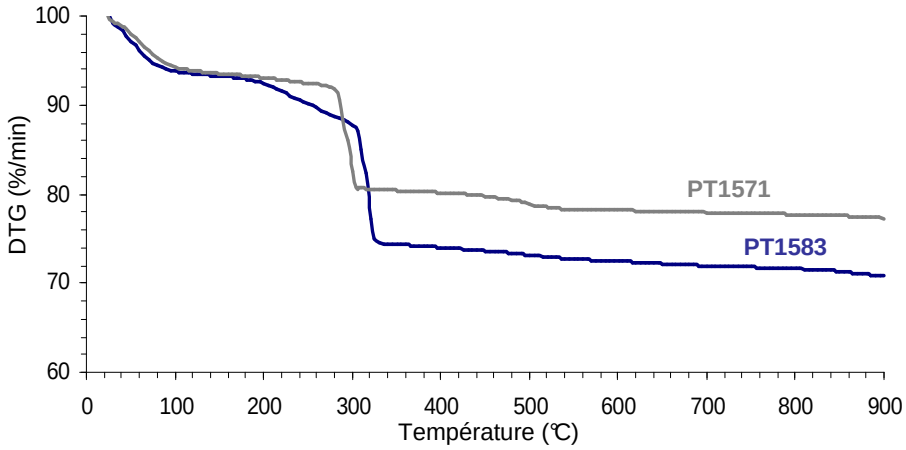


Figure IV.31. Analyses ATG des échantillons PT1571 et PT1583.

Il est à noter que la déshydratation du CuBTC incorporé dans les monolithes est facilitée car la perte d'eau est terminée à 110°C alors qu'une température de 150°C était nécessaire pour les cristaux de CuBTC purs.

L'analyse EDX montre une distribution de cuivre homogène dans toute la section transversale de l'échantillon PT1571. La quantité massique moyenne de CuBTC calculée par EDX est de 23.6%, une valeur qui est comparable à celle obtenue par ATG. De plus, les monolithes PT1571 et PT1583 ont une couleur bleue caractéristique du CuBTC qui est distribuée de façon homogène dans tout le monolithe (figure IV.32).

Figure IV.32. Photo de l'échantillon PT1571 obtenu par imprégnation de CuBTC dans un monolithe silicique.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K de PT1571 et PT1583 montrent que la mésoporisté des monolithes a été conservée pendant ce traitement. Les isothermes ont aussi été corrigées de la masse du CuBTC incorporé pour voir si le CuBTC se situe seulement dans les macropores ou affectait aussi la mésoporosité. En effet, par cette conclusion, si tout le CuBTC est dans les macropores on devrait retrouver la même isotherme que le monolithe de départ, ce qui n'est pas le cas (figure IV.33).

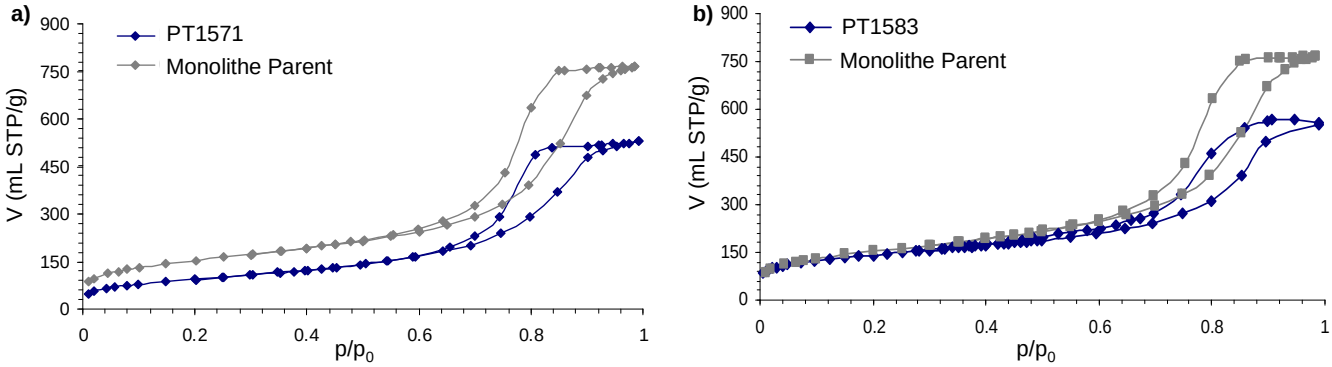


Figure IV.33. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K du monolithe parent et des échantillons PT1571 (a) et PT1581 (b) corrigées en retenant que 24.6% et 18.5% des échantillons ne sont pas composés de silice (dégazés à 100°C).

Pour l'échantillon PT1571 (préparé avec la solution de précurseur concentré, solution-1) la surface spécifique diminue de 520 à 325 $m^2\ g_{SiO2}^{-1}$ et le volume mésoporeux de 1.16 à 0.78 mL g_{SiO2}^{-1} par rapport au monolithe parent, et la taille des mésopores diminue de 12.5 à 11 nm. On constate une perte de 37% de surface et de 33% de volume. Le rapport surface/volume diminue donc de 448 à 416. On peut donc déduire que 30% des mésopores est bouchée par des cristaux de CuBTC.

Pour l'échantillon PT1583 (préparé avec la solution de précurseur diluée, solution-2), la surface BET est comparable à celle du monolithe parent (520 m^2 g^{-1}), le volume mésoporeux diminue de 1.16 à 0.87 mL g_{SiO2}^{-1} et la taille des mésopores diminue de 12.5 à 11.5 nm. Une perte de volume de 25% sans perte de surface indique que les cristaux de CuBTC sont majoritairement présents dans la mésoporosité. La surface spécifique par gramme de silice devrait augmenter grâce à la microporosité de CuBTC, or soit elle est constante, soit elle diminue, donc dans les deux cas une partie des mésopores est bloquée par les cristaux de CuBTC.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage montrent qu'il y a une grande différence entre les échantillons PT1571 et PT1583 (figure IV.34). Les clichés obtenus pour l'échantillon PT1571 (préparé avec la solution de précurseurs concentrée, solution-1) présentent une quantité importante de gros cristaux de CuBTC avec une taille moyenne de 300 nm. En revanche, les clichés obtenus pour l'échantillon PT1583 (préparé avec une solution de précurseurs diluée, solution-2) montrent une absence de cristaux, ce qui confirme que la majorité des cristaux de CuBTC se sont formés à l'intérieur des mésopores.

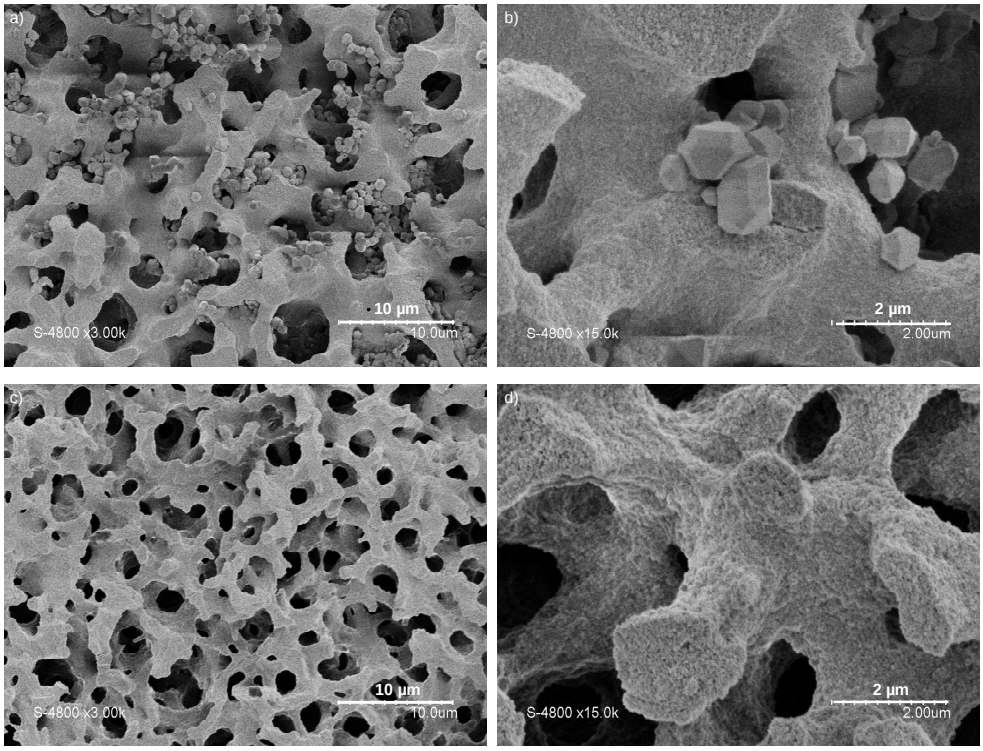


Figure IV.34. Images MEB des échantillons PT1571 (a et b) et PT1583 (c et d), obtenus par imprégnation d'une solution de précurseurs de CuBTC concentrée et diluée, respectivement, dans les monolithes siliciques.

Le monolithe issu de la synthèse PT1571 sera ensuit utilisé en tant que microréacteur pour la réaction de Friedländer où il sera nommé CuBTC-MonoSil.

IV.4.4 La réaction de Friedländer catalysée par le CuBTC-MonoSil

La synthèse de Friedländer est une réaction entre des 2-aminobenzocétones et des cétones pour la formation de dérivés de quinoline et a pris le nom de son inventeur Paul Friedländer [224]. Cette réaction est l'une des plus utilisées en pharmacologie pour la formation de composés azotés hétérocycliques [225]. Dernièrement, plusieurs articles ont été consacrés à la recherche de catalyseurs efficaces pour cette réaction [226, 227].

IV.4.4.1 Protocole pour la réaction de Friedländer

La réaction de Friedländer est catalysée par les monolithes siliciques gainés fonctionnalisés avec du CuBTC (CuBTC-MonoSil). Les CuBTC-MonoSils (4 cm, 0.308 g) sont activés pendant 4 h à 100°C sous vide dans un tube schlenk et transférés dans le montage pour la catalyse sous flux (voir section II.2.2). Une solution de 2-aminobenzophénone (3 mmol, 0.591 g, Aldrich 97%) et d'acétylacétone (294 mmol, 25.4 g, Aldrich 99%) est passée à travers le monolithe avec un débit de 0.5 mL min^{-1} à 80°C. La concentration des réactifs et des produits est déterminée par analyse GC en utilisant le dodécane en tant qu'étalon interne (voir section II.2.3).

IV.4.4.2 Réaction de Friedänder en utilisant le CuBTC-MonoSil

Le cation Cu^{2+} est un excellent acide de Lewis faible, mais le passage à la catalyse hétérogène est délicat car le cation Cu^{2+} a tendance à passer rapidement en solution. Différents complexes de Cu^{2+} ont été immobilisés dans des supports inorganiques mais ont souvent mené à la lixiviation du Cu^{2+}.

Nous avons, par exemple, greffé sur un monolithe gainé (MonoSil-20-40-c) le groupement N-[3-(triméthoxysilyl)propyle]éthylène-diamine (Aldrich, 97%), selon le

protocole IV.2.1. Ce greffon a montré une bonne capacité d'immobilisation de Cu^{2+} [228] et des bons résultats pour des séparations de composés en chromatographie [229-231]. Le monolithe que nous avons obtenu (N,N-MonoSil) comporte 1.2 mmol g^{-1} de groupement propyl(éthylène)diamine. Le N,N-MonoSil a ensuite été mis dans le montage pour les réaction en flux (voir section II.2.2) et une solution de cuivre-(II)-acétate (0.5 M dans H_2O) a été passée pendant 2 h avec un flux de 0.5 mL min^{-1} à température ambiante. Le monolithe a ensuite été lavé sous flux avec 50 mL d'éthanol et séché à 80°C pendant 24 h. Un monolithe bleu a été obtenu. Ce monolithe a ensuite été utilisé pour la réaction de Friedlände (protocole IV.4.4.1) entre le 2-aminobenzophénone et l'acétylacétone (figure IV.35). Pendant la réaction le monolithe perd sa couleur avec le premier passage du mélange réactionnel et aucune conversion n'a été observée. Ceci peut être dû à la complexation du Cu^{2+} par l'acétylacétone. Un complexant plus fort serait donc nécessaire pour obtenir de conversion pour cette réaction.

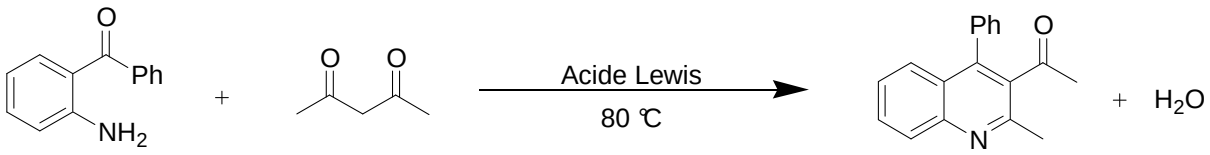


Figure IV.35. Schéma de la réaction de Friedländer entre le 2-aminobenzophénone et l'acétylacétone.

Récemment Čejka et al. [220] ont utilisé le CuBTC (Aldrich), sous forme de gros cristaux entre 1 et 10 µm en tant que catalyseur pour catalyser cette réaction de manière efficace. La conversion augmente avec le temps pour atteindre 100% de conversion au bout de 3h (figure IV.36).

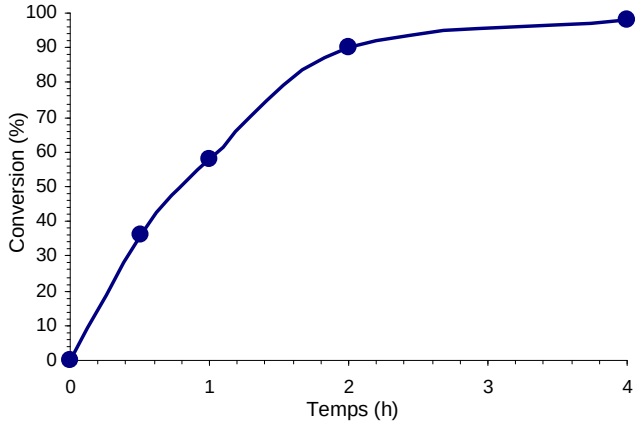


Figure IV.36. Conversion en fonction du temps pour la réaction de Friedländer entre le 2-aminobenzophénone (1 mmol) et l'acétylacétone (5 mmol) obtenue par Čejka et al. avec 50 mg de CuBTC à 80°C en mode statique [220].

Nous avons alors testé le CuBTC-MonoSil (PT1571) en tant que microréacteur pour cette même réaction, pour étudier l'activité du CuBTC en flux en comparaison du batch présenté par Čejka et al. [220]. Pour le CuBTC-MonoSil, le flux de réactifs a été passé avec un débit de 0.5 mL min^{-1}. Une conversion constante de 80% est obtenue pendant 24 h correspondant à une productivité de 0.5 mmol min^{-1} g^{-1}. Cependant, après 24 h de réaction la conversion du 2-aminobenzophénone (ainsi que la productivité) diminue progressivement avec le temps (figure IV.37) pour atteindre une productivité de 0.2 mmol min^{-1} g^{-1} après 4 jours. Simultanément, le monolithe se décolore, ce qui indique qu'une lixiviation du CuBTC pourrait avoir lieu après 24 h de réaction, ce qui est confirmée par l'obtention d'un léger résidu bleu après filtration des fractions de produit obtenues. Cependant, la diminution de la conversion dans le temps pourrait également être due à une désactivation du CuBTC par hydrolyse due à l'eau formée pendant la réaction. Il se peut aussi que les deux phénomènes aient lieu en même temps.

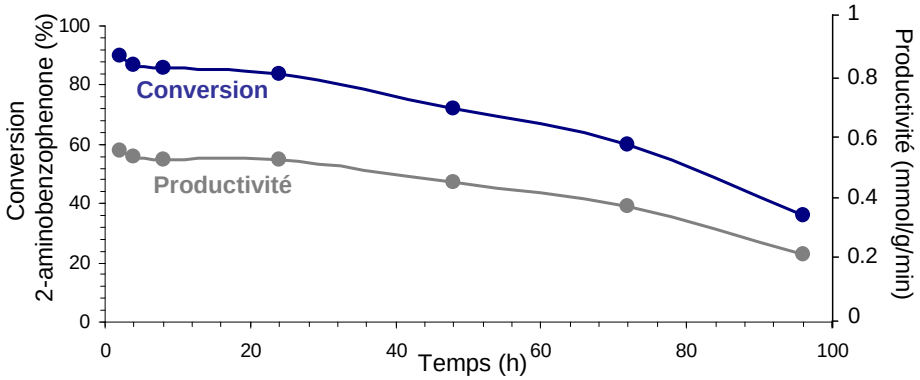


Figure IV.37. Conversion et productivité en fonction du temps pour la réaction de Friedländer en utilisant le CuBTC-MonoSil.

Si nous comparons nos résultats en flux avec ceux obtenus en batch par Čejka et al. [220], nous obtenons des productivités par gramme de catalyseur qui sont légèrement inférieures. Par exemple, après 2 h de réaction, des productivités de 0.58 et 0.83 mmol min^{-1} g^{-1} sont obtenues avec le CuBTC-MonoSil et les cristaux de CuBTC de Čejka et al., respectivement. Cependant, il faut noter que nous utilisons la masse entière du monolithe CuBTC-MonoSil pour calculer la productivité. La productivité du CuBTC-MonoSil ramenée par gramme de CuBTC est de 2.2 mmol min^{-1} g_{CuBTC}^{-1} (20.4% en masse CuBTC dans le CuBTC-MonoSil), soit le CuBTC synthétisé dans le monolithe est prêt de 3 fois plus productif que les cristaux de CuBTC utilisés en batch par Čejka et al. [220] et ceci sur une durée de 24 h.

Le monolithe CuBTC-MonoSil issu de la synthèse PT1583 (synthétisé avec 10 g DMSO) qui présente des cristaux situés dans la mésoporosité du monolithe n'a pas encore été utilisé en catalyse sous flux. Son utilisation en tant que microréacteur sera bientôt testée.

IV.4.5 Conclusion sur CuBTC-MonoSil pour la réaction de Friedländer

Nous avons mis au point un protocole simple pour la fonctionnalisation de monolithes siliciques à porosité hiérarchique avec du CuBTC. Environ 0.30 g de CuBTC par gramme de silice ont été incorporés. Les cristaux de CuBCT se forment majoritairement dans la macroporosité aux embouchures des mésopores quand une solution concentrée de précurseurs

est utilisée, tandis qu'une solution diluée entraîne la formation des cristaux de CuBTC à l'intérieur des mésopores.

Nous avons démontré que les monolithes CuBTC-MonoSil obtenus peuvent être utilisés en tant que microréacteurs sous flux. La productivité par gramme de CuBTC pour la réaction de Friedländer entre le 2-aminobenzophénone et l'acétylacétone est environ 3 fois plus élevée pour la réaction en flux avec le monolithe que pour la réaction dans des conditions statiques avec des cristaux de CuBTC. Malheureusement, ces microréacteurs souffrent d'une désactivation après 24 h sous flux (0.5 mL min^{-1}) due à la lixiviation et/ou l'hydrolyse et ont, par conséquent, une durée de vie limitée. L'utilisation du monolithe CuBTC-MonoSil avec les cristaux de CuBTC dans la mésoporosité reste à mettre en œuvre ainsi qu'une étude sur la conversion et la productivité en fonction du débit. Ce matériau est très prometteur, dans la mesure où la lixiviation pourrait être limitée. Des essais de greffage de fonctions carboxyliques (par greffage avec des groupements cyano puis hydrolyse) à la surface de la silice seront tentés pour stabiliser les CuBTC dans les monolithes.

Une autre perspective est la synthèse de MOFs plus stables à l'hydrolyse et avec des activités catalytiques plus élevées, comme par exemple les MOFs à base de fer ou de zinc (UiO-66, MIL-88A, MOF-5, ZIF-8…) dans les monolithes.

IV.5 Dépôt de nanoparticules de palladium dans les monolithes siliciques à porosité hiérarchique

IV.5.1 Protocole de fonctionnalisation par dépôt de nanoparticules de palladium par imprégnation

Les monolithes siliciques à porosité hiérarchique (MonoSil-20-40-c) sont immergés dans une solution de $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ dans l'eau. Pour 1 g de monolithe, une solution aqueuse de 10 mL contenant 1.5% en masse de Pd par rapport à la silice est préparée avec $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ (0.141 mmol, 0.042 g, Aldrich 98%). Le pH de la solution de palladium est ajusté à 8, 9 et 10 en utilisant de l'ammoniaque avant l'imprégnation avec les monolithes. Les monolithes (1 g, coupé en parties de 2 cm) sont imprégnés pendant 24 h avec cette solution sous agitation magnétique douce (100 rpm) à température ambiante. Les monolithes sont ensuite lavés avec de l'eau distillée (1 L), séchés à 40°C pendant 72 h et calcinés sous air à

550°C pendant 8 h. Pour la réduction, on utilise de l'hydrogène dilué avec un gaz porteur (3% en volume de H_2 dans He) à 280°C pendant 2 h.

IV.5.2 Caractérisation de Pd-MonoSil obtenu par imprégnation

Pour la fonctionnalisation des monolithes siliciques à porosité hiérarchique avec des nanoparticules de palladium nous avons suivi le protocole IV.5.1. La quantité de palladium visée est de 1.5% en masse par rapport à la silice. L'introduction de palladium dans les monolithes s'est faite premièrement par imprégnation d'un complexe de palladium $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ en phase aqueuse. Le pH de la solution d'imprégnation contrôle le pourcentage d'incorporation du palladium par échange d'ion entre $Pd(NH_3)_4^{2+}$ et les protons compensateurs de charge de la silice chargée négativement. Des imprégnations à pH 8 (Pd-1), pH 9 (Pd-2) et pH 10 (Pd-3) ont été effectuées. Dans un premier temps, le taux d'imprégnation a été évalué en comparant l'adsorption à la longueur d'onde de λ = 300 nm (pic d'adsorption du complexe) avant et après l'imprégnation dans les surnageants. Le pourcentage de palladium incorporé dans les monolithes est de 4%, 44% et 89% pour les pH de 8, 9 et 10, respectivement et correspond à 0.06, 0.66 et 1.33% en masse de Pd par rapport à la silice pour Pd-1, Pd-2 et Pd-3, respectivement. Les échantillons ont ensuite été calcinés sous air à 550°C pour obtenir des nanoparticules sous forme de PdO avant d'être réduit sous hydrogène.

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K des trois échantillons après calcination sous air montrent que la mésoporosité des monolithes n'a pas été affectée par ce traitement et que les volumes mésoporeux sont comparables à ceux du monolithe de départ (1.11, 1.06 et 0.96 mL g^{-1} pour les trois échantillons calcinés Pd-1c, Pd-2c et Pd-3c, respectivement) (figure IV.37).

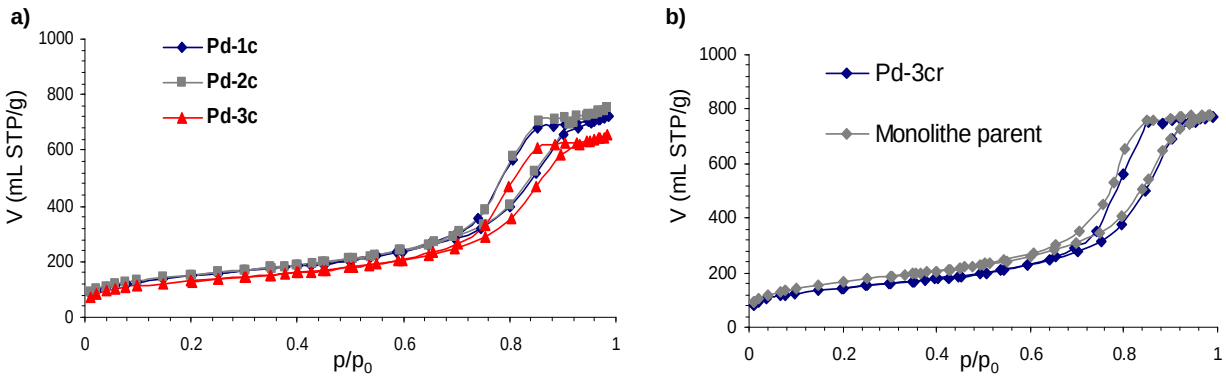


Figure IV.37. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des échantillons calcinés sous air Pd-1c, Pd-2c, Pd-3c (a) et calciné puis réduit Pd-3cr et du monolithe parent (b).

Après réduction à 280°C sous hydrogène, des nanoparticules de Pd sont obtenues. Le volume mésoporeux de l'échantillon Pd-3cr augmente de 0.96 à 1.08 mL g^{-1} (figure IV.37b), ce qui montre que les nanoparticules de Pd sont moins volumineuses que les particules de PdO formées après calcination.

Les photos prises des échantillons Pd-3c et Pd-3cr, avant et après réduction, montrent le changement de couleur attendu, de marron clair à presque noir (figure IV.38). La couleur est homogène sur toutes les coupes transversales du monolithe, ce qui montre que l'imprégnation, ainsi que la calcination et la réduction ont eu lieu de façon homogène.

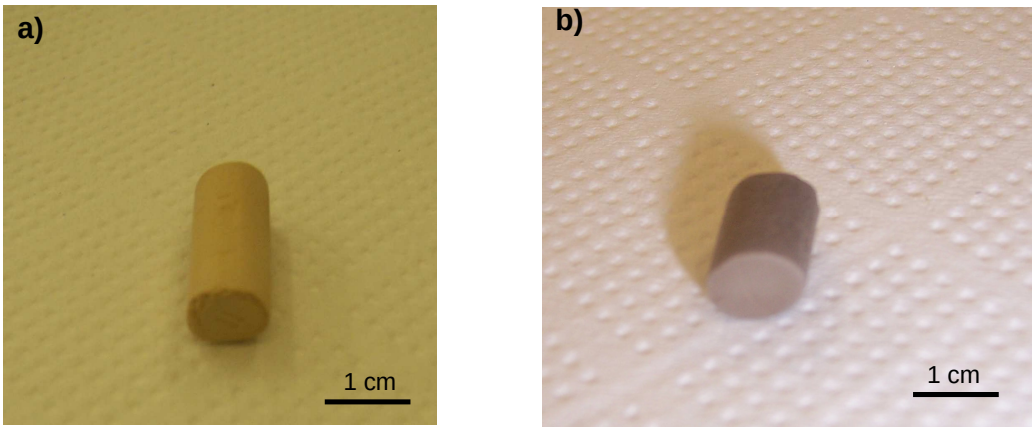


Figure IV.38. Photos des échantillons Pd-3c (a) et Pd-3cr (b), avant et après réduction par H_2.

Les clichés MET, montrent que la plupart des nanoparticules de PdO ont une taille moyenne de 10 nm (ce qui correspond à la taille moyenne des mésopores des monolithes) et

qu'après réduction, les nanoparticules de Pd semblent plus petites avec des tailles moyennes de 5 nm (figure IV.339).

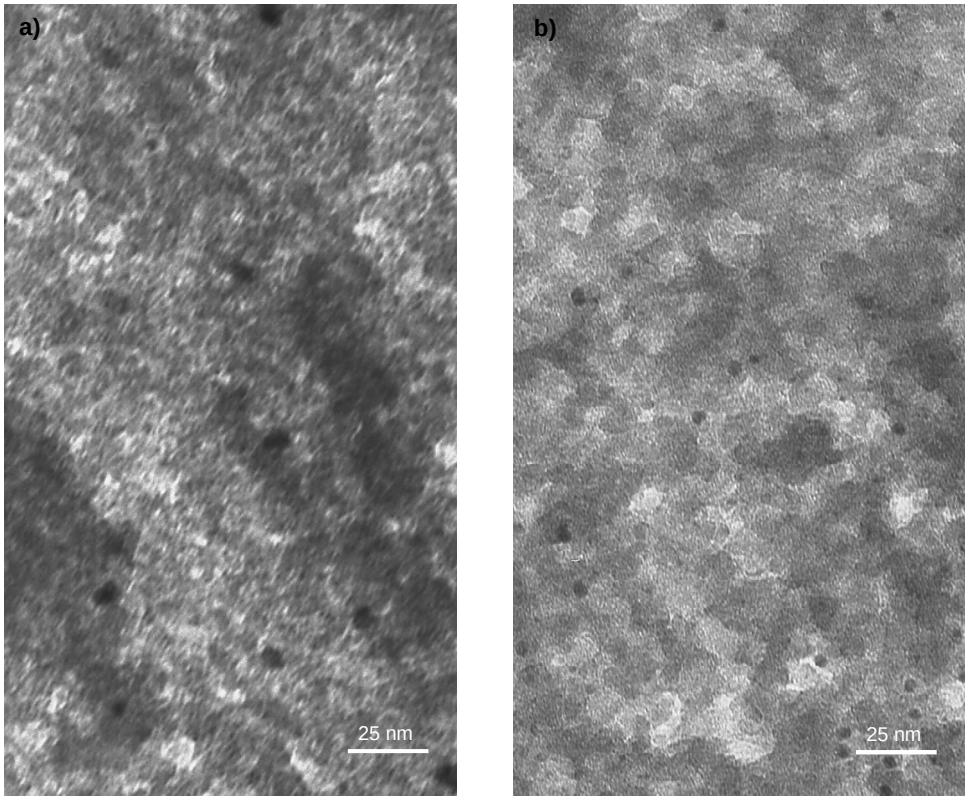


Figure IV.39. Clichés MET des échantillons Pd-3c (a) et Pd-3cr (b), avant et après réduction sous H_2.

L'analyse EDX indique que, sur toute une coupe transversale du monolithe, la distribution de palladium est homogène avec un pourcentage massique moyen de 1.28% Pd, ce qui signifie que 86% de Pd initial ont bien été incorporés dans le monolithe silicique à pH 10, conformément à ce qui avait été trouvé par analyse des surnageants des solutions par UV/Vis. Par conséquent, la différence d'absorbance à λ = 300 nm du complexe de palladium dans la solution est un moyen assez précis pour déterminer le taux de Pd incorporé dans les monolithes siliciques.

Le dépôt de Pd dans les monolithes par imprégnation à pH 10 est donc une méthode simple et efficace et conduit à des nanoparticules de Pd de 5 nm répartie de façon homogène dans tout le monolithe.

IV.5.3 Protocole de fonctionnalisation avec des nanoparticules de palladium par dépôt chimique en phase vapeur

Un monolithe silicique (MonoSil-20-40-c, 0.274 g, 3.5 cm) est mis dans un ballon (figure IV.40) et activé sous vide à 300°C pendant 14 h. De l'allyle(cyclopentedienyle)palladium (Pd(allyle)cp, Aldrich 99%) est ensuite mis dans le fond du ballon (figure IV.40) correspondant à un pourcentage massique de Pd de 2% par rapport à la silice, soit 5.149 mmol Pd(allyle)cp (11 mg). Le complexe de palladium est introduit dans le ballon dans une boîte à gants. Le ballon est ensuite tiré sous vide et mis dans un bain d'huile à 35°C pendant 72 h. Le ballon subit une rotation avec une vitesse de 30 rpm. Le complexe de palladium est ensuite réduit en utilisant un traitement avec de l'hydrogène (5% en volume H_2 dans He) à 250°C.

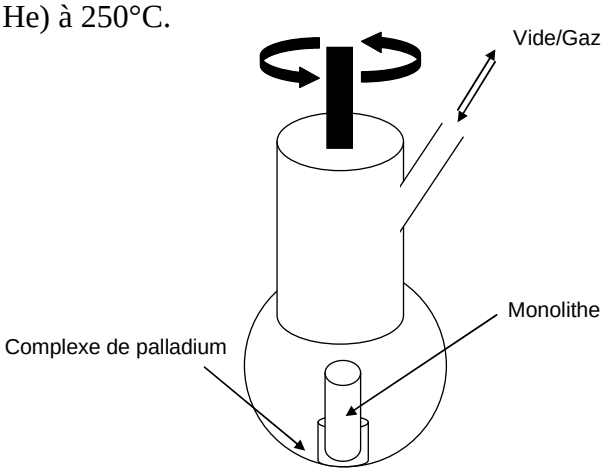


Figure IV.40. Montage pour le dépôt chimique du complexe de palladium sur MonoSil en phase vapeur.

IV.5.4 Caractérisation de Pd-MonoSil obtenu par dépôt chimique en phase vapeur

Dans le cadre d'un séjour au CNR de Milan (collaboration NanoHost avec Vladimiro Dal Santo), une deuxième approche de déposer des nanoparticules de palladium dans les monolithes a été testée. Il s'agit d'un procédé appelé « dépôt chimique en phase vapeur ». Selon le protocole IV.5.3, le monolithe est mis dans un ballon de type schlenk en contact avec un complexe de palladium solide (Pd(allyl)cp) dont la quantité correspond à 2% en masse par rapport à la silice dans le monolithe. En tirant sous vide à 35°C, le complexe de palladium est sublimé et entre en phase vapeur dans le monolithe. Une réduction directe à 250°C sous H_2 est

ensuite effectuée et les nanoparticules de palladium se forment dans le monolithe (Pd-MonoSil).

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K montre que la mésoporosité est restée intacte pendant ce traitement. La taille des mésopores, le volume mésoporeux ainsi que la surface spécifique du Pd-MonoSil sont comparables au monolithe parent (figure IV.41).

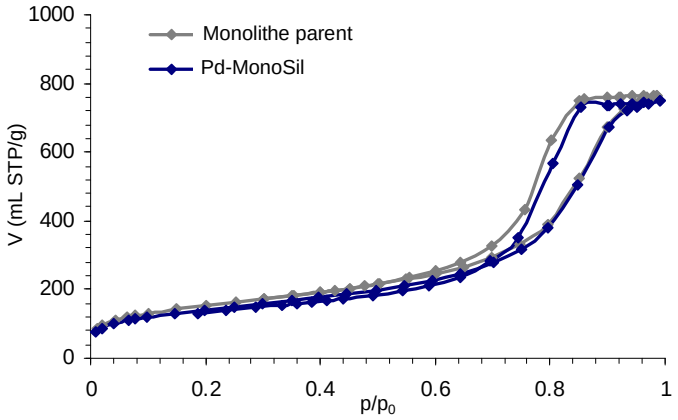


Figure IV.41. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K du Pd-MonoSil et du monolithe parent.

L'analyse EDX de coupes transversales du Pd-MonoSil indique que le palladium est distribué de manière homogène dans le monolithe avec un pourcentage massique moyen de 1.72% Pd dans le monolithe, ce qui correspond à une incorporation de 86% du Pd initial dans le monolithe. Les photos TEM n'ont pas encore été réalisées pour déterminer la taille des particules.

Le dépôt de Pd en phase gaz est une méthode aussi efficace que l'imprégnation mais un peu plus difficile à mettre en œuvre.

IV.5.5 Conclusion pour l'incorporation de Pd dans les monolithes siliciques

Nous avons mis au point deux techniques pour incorporer des nanoparticules de palladium dans les monolithes siliciques à porosité hiérarchique. Les tests de chimisorption d'hydrogène pour calculer précisément la taille des particules [232] de palladium reste à faire.

Les monolithes fonctionnalisés avec les nanoparticules de palladium selon les deux protocoles (Pd-3cr et Pd-MonoSil) seront testés en tant que microréacteurs dans des réactions d'hydrogénation en flux au CNR de Florence (collaboration NanoHOST : Pierluigi Barbaro).

IV.6 Conclusion sur la fonctionnalisation des monolithes siliciques et leur utilisation en catalyse

Dans ce chapitre nous avons vu que les monolithes siliciques à porosité hiérarchique peuvent être fonctionnalisés avec une grande variété de méthodes et fonctions. Par greffage nous pouvons introduire des fonctions organiques comme des groupements aminopropyle sur la surface et obtenir des productivités élevées pour des réactions de Knoevenagel, supérieures à celles d'un réacteur en lit fixe dû à l'homogénéité du réseau macroporeux. Une fonctionnalisation avec de l'oxyde d'aluminium a permis d'obtenir un catalyseur acide avec une stabilité thermique élevée et a donné des bonnes productivités pour les réactions de Diels-Alder avec une forte stéréosélectivité en produit *endo*. L'introduction de CuBTC dans les monolithes a permis d'obtenir un catalyseur présentant une acidité de Lewis faible, idéal pour la réaction de Friedländer. Cependant la faible stabilité du CuBTC ne permet pas pour l'instant leur utilisation à long terme. L'incorporation de MOFs plus stables à l'hydrolyse serait souhaitable. Des nanoparticules de palladium de 5 nm ont été déposées dans les mésopores des monolithes et leur utilisation dans les réactions d'hydrogénation est prévue.

La catalyse sous flux permet d'étudier plus précisément les réactions et d'étudier (i) l'évolution de la conversion en fonction du temps de contact, (ii) les problèmes de diffusion externes (variation de la longueur du monolithe et du débit), (iii) les problèmes de désactivation initiale, (iv) les problèmes de désactivation dans le temps et le suivi en continu de la lixiviation de certains catalyseurs supportés.

Dans la plupart des réactions catalytiques étudiées, l'utilisation de monolithes siliciques fonctionnalisés en tant que microréacteurs permet d'obtenir des productivités plus élevées que pour les réactions effectuées dans les réacteurs à lit fixe. Les monolithes siliciques à porosité hiérarchique montrent également l'avantage d'une mise en œuvre simple. Ce type de catalyseurs monolithiques devrait se développer dans les prochaines années et sont des bons candidats pour l'intensification des procédés.

Chapitre V : Transformation pseudomorphique des monolithes siliciques en phase zéolithique

V.1 Introduction à la transformation pseudomorphique

Le pseudomorphisme est un terme qui dérive du monde des minéraux et qui permet l'obtention d'un minéral avec une morphologie qui ne correspond pas à la morphologie typiquement repérée pour son groupe de symétrie cristallographique [233]. Le minéral obtenu, appelé pseudomorphe, prend la forme extérieure d'un autre minéral. La transformation pseudomorphique implique l'usage d'une solution qui échange des anions (ou cations) avec un solide et peut être décrite par un procédé de dissolution et de repricipitation. Dans la nature, ce procédé est très lent et implique l'infiltration d'eau, de pluie acide, dans le sol et l'érosion. La figure V.1 montre l'exemple d'une telle transformation pseudomorphique d'un monocristal transparent de cuprite (rouge) en un cristal opaque de malachite (vert) formé d'une multitude de petits cristaux à l'intérieur de la forme du monocristal.

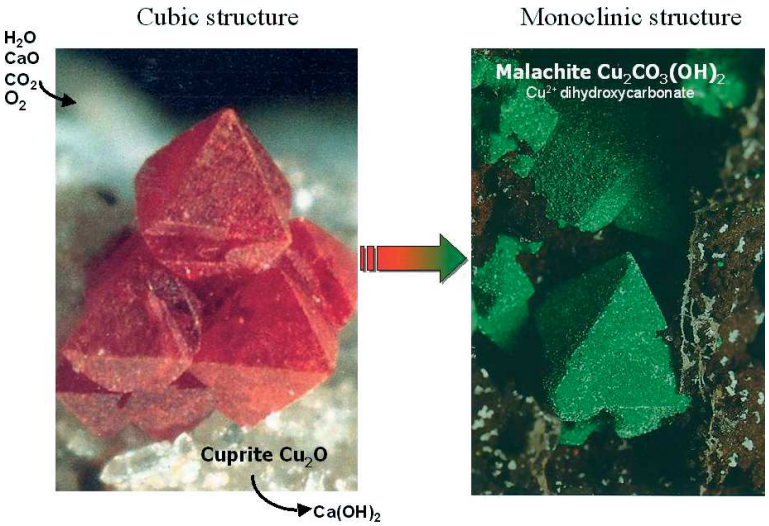


Figure V.1. Concept de transformation pseudomorphique pour la transformation par infiltration de pluie acide de cuprite en malachite en gardant la morphologie pyramidale du monocristal de cuprite [234, 235].

Une application de ce concept sur les monolithes siliciques à porosité hiérarchique a déjà été présentée dans le chapitre III.2.6, où nous avons transformé un monolithe silicique avec une mésoporosité non ordonnée en monolithe d'une mésoporosité ordonnée de type MCM-41 par rajout de CTAB et NaOH à la place du traitement basique dans la synthèse des monolithes. Il est à noter que la transformation pseudomorphique en phase MCM-41 ne peut pas être effectuée sur un monolithe calciné (MonoSil-20-40-c) [184], car la dissolution de la

silice bien condensée après traitement basique et calcination est trop lente par rapport à la précipitation de la phase MCM-41 et est effectuée avec un monolithe issu de la première étape de la synthèse acide (MonoSil-20), qui comporte un réseau de silice moins condensé [184]. Cela montre que l'équilibre entre vitesse de dissolution et vitesse de précipitation est primordial pour une bonne synthèse pseudomorphique.

L'un des buts de cette thèse a été d'appliquer ce concept pour la fabrication de monolithes zéolithiques macroporeux en transformant un monolithe silicique en phase zéolithique, tout en gardant la morphologie du monolithe de départ. Dans ce but, des monolithes macroporeux d'une phase pure de sodalite (SOD) et de zéolithe A (LTA) ont été synthétisés avec succès. Egalement des phases mixtes LTA/SOD, SOD/FAU et FAU/LTA ont été obtenues.

V.2 Essais de transformation pseudomorphique des monolithes en phase ZSM-5

V.2.1 Introduction à la phase ZSM-5

La ZSM-5 est une zéolithe d'une structure de la famille MFI (ainsi que la silicalite-1, TS-1,….). Sa structure est composée de plusieurs unités pentasils connectées par des atomes d'oxygène. Par cet arrangement des canaux droits qui traversent la structure sont formés (figure V.2). La taille de ces canaux est de 5.5 Å [236]. La ZSM-5 a été synthétisée pour la première fois par Argauer et Landolt en 1972 et a été brevetée par la société Mobil Oil en 1975.

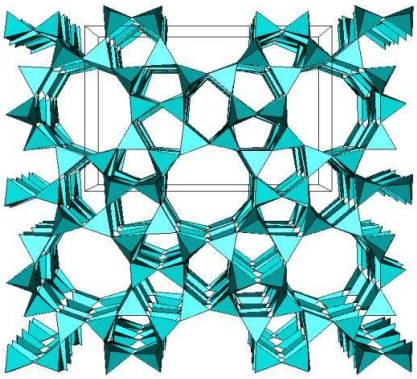


Figure V.2. Structure de la ZSM-5.

La ZSM-5 est une zéolithe avec un rapport Si/Al élevé (entre 5 et 100). Avec des protons en tant que contre-ions à la charge négative de la structure, le matériau devient très acide. Ces propriétés sont exploitées par l'industrie du pétrole, où la ZSM-5 trouve une

application en tant que catalyseur hétérogène pour l'isomérisation d'hydrocarbures. L'importance d'introduire des pores diffusifs et des pores qui facilitent le transfert de matière dans les zéolithes a été abordée dans le chapitre I.3.2. Nous allons ensuite décrire des essais de synthèse pour obtenir de monolithes macroporeux à base de ZSM-5.

V.2.2 Essais de transformation pseudomorphique du monolithe silicique en monolithe ZSM-5 par « synthèse assistée par la vapeur »

V.2.2.1 Protocole de synthèse des monolithes macroporeux ZSM-5 par « synthèse assistée par la vapeur »

Le protocole suivant est une reproduction de la synthèse de Lei et al. [166] appelée « synthèse assistée par la vapeur » (en anglais, « steam assisted conversion » (SAC)). D'abord une solution de précurseur est préparée en mélangeant de l'$Al(O\mathit{i}Pr)_3$ (1.02 g, 5 mmol, Aldrich 98%), du NaOH (0.20 g, 5 mmol, SDS pureté analytique), de l'eau distillée (44.77 g, 2.49 mol) et du TPAOH (15.2 g d'une solution 20% en masse, 15 mmol, Aldrich) pour obtenir une composition molaire de 1 Al_2O_3 : 1 Na_2O : 1266.7 H_2O : 6 TPAOH. Un monolithe silicique calciné et ayant subi un traitement basique (MonoSil-20-40-c ou MonoSil-100-40-c) d'une taille de 1 cm (80 mg) est imprégné avec 0.25 g de la solution de précurseur avant d'être posé sur une grille en inox qui se trouve à mi-hauteur dans une autoclave en inox (100 mL). Au fond de l'autoclave 0.5 mL d'eau distillée est placée. L'autoclave est fermée et transférée dans une étuve à 150°C pour des temps variables entre 0.5 et 72 h. Le monolithe récupéré est ensuite lavé avec 500 mL d'eau distillée, séché à 40 °C pendant 24 h et calciné à 550 °C pendant 8h.

V.2.2.2 Résultats et discussion pour les essais de synthèse des monolithes ZSM-5 par « synthèse assistée par la vapeur »

Le protocole décrit par Lei at al. [166] pour la synthèse d'un monolithe de type ZSM-5 comporte la transformation d'un monolithe silicique à porosité hiérarchique par une technique

nommée « synthèse assistée par de la vapeur » (SAC). Cette approche consiste en l'imprégnation d'un monolithe silicique avec une solution de précurseurs, qui correspond à une composition molaire de 1 Al_2O_3 : 1 Na_2O : 1266.7 H_2O : 6 TPAOH, suivi d'un traitement en phase vapeur à 150°C pendant différents temps.

Pour la plupart des synthèses, des matériaux avec une structure extérieure correspondante au monolithe parent sont obtenus. Malgré leur apparence, ceux-ci sont en fait constitués d'une croûte extérieure d'une épaisseur d'un millimètre et à l'intérieur, des pastilles (PT1430) ou des écailles (PT1431) peuvent être distinguées (figure V.3)

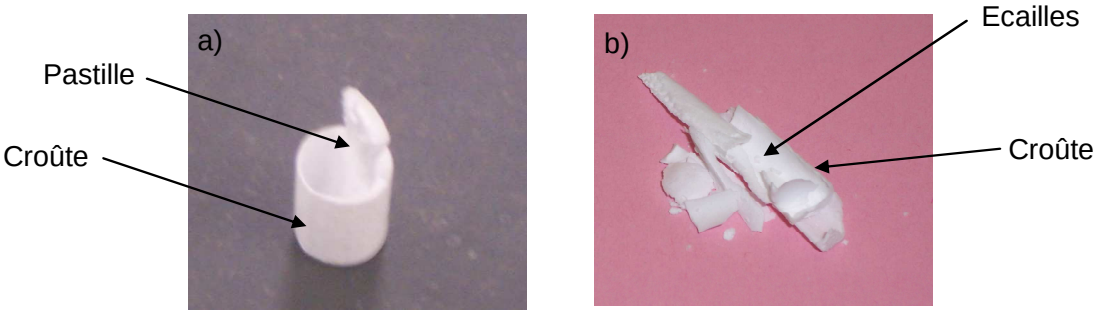
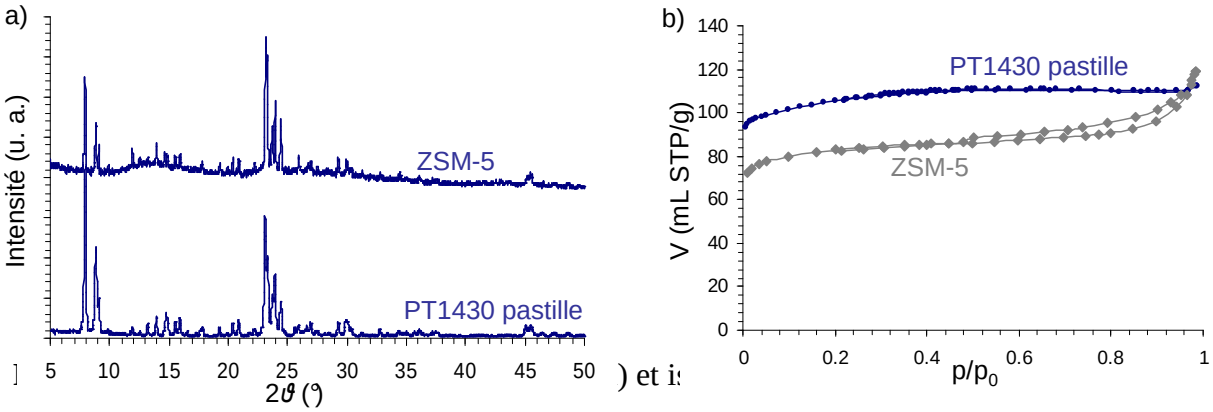


Figure V.3. Photos des matériaux obtenus par synthèse assistée par la vapeur, après 20 h (PT1430 (a)) et 72 h (PT1431 (b)) à 150°C.

A partir du diffractogramme des rayons X nous pouvons déduire que la pastille récupérée de l'échantillon PT1430 (20 h à 150°C) a bien été transformée en phase MFI ainsi que la croûte (figure V.4a). L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K montre un profil de type I caractéristique des matériaux microporeux (figure V.4b), avec un volume microporeux de 0.15 mL g^{-1}. Il est de même pour l'échantillon PT1431 (72 h à 150°C). Le volume microporeux pour la ZSM-5 est reporté dans la littérature entre 0.13 et 0.15 mL g^{-1} [237]. Le volume microporeux de l'échantillon PT1430 (pastille) et de la ZSM-5 de référence est de 0.15 et 0.13 mL g^{-1}, respectivement.



) et i

à 77 K (b) de l'échantillon PT1430 (20 h à 150°C) et de la référence ZSM-5 obtenue sous forme cristalline et synthétisée selon Lechert et Kleinwort [238].

L'image MEB de la pastille récupérée (PT1430, 20 h à 150°C) présente une agglomération de sphères de diamètre 5 - 7 µm avec une distribution non homogène de celles-ci (figure V.5a). Les images MEB de l'échantillon PT1431 (72 h à 150°C) montrent une conservation de la macroporosité, mais l'intérieur du squelette est partiellement dissout pendant le traitement (figure V.5b et c).

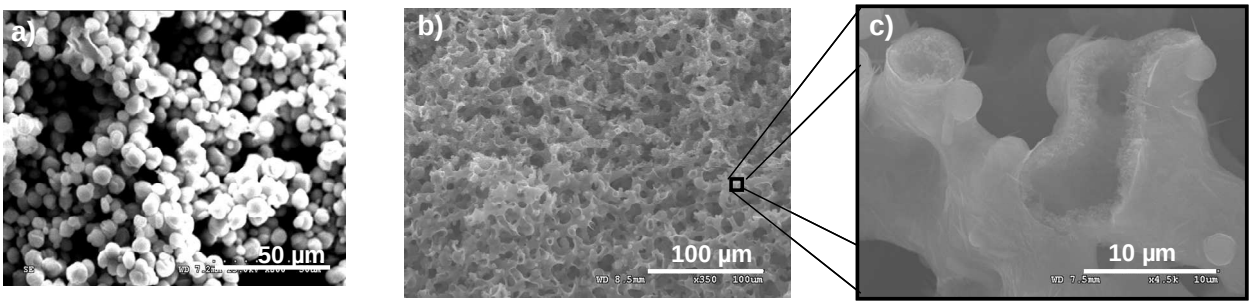


Figure V.5. Images MEB des échantillons PT1430 pastille (20 h à 150 °C) (a) et PT1431 (72 h à 150°C) (b et c).

V.2.2.3 Conclusion pour la synthèse de monolithes ZSM-5 assistée par la vapeur

L'image MEB obtenue pour l'échantillon PT1430 correspond à celles obtenues par Lei et al. Cette équipe a démontré l'utilisation du matériau obtenu en phase ZSM-5 broyé sous forme de poudre dans un réacteur à lit fixe pour l'application en tant que catalyseur pour le craquage de 1,3,5-triisopropylbenzène [139].

Les matériaux obtenus avec l'approche « synthèse assistée par la vapeur » ne permettent pas la préparation de monolithes à porosité hiérarchique en phase MFI. Les échantillons récupérés ne peuvent pas être employés en tant que microréacteurs pour la catalyse sous flux.

V.2.3 Essais de synthèse de monolithes ZSM-5 par transformation pseudomorphique en conditions hydrothermales

Le but de ce travail a été la transformation pseudomorphique d'un monolithe silicique à porosité hiérarchique pour l'obtention d'un monolithe en phase ZSM-5, en gardant la morphologie initiale du monolithe silicique, c'est-à-dire le squelette du monolithe.

V.2.3.1 Protocole de préparation d'un « seeding gel » pour la synthèse de monolithes zéolithiques

Dans une autoclave (250 mL) en inox avec chemise Téflon, une solution contenant de l'eau distillée (710.3 g, 39.5 mol), de la NaOH (13.8 g, 0.345 mol, Aldrich 99%) et du TPAOH (117 g d'une solution 20% en masse, 0.115 mol, Aldrich) est préparée et agitée avec un agitateur magnétique à température ambiante. Ensuite de l'Aerosil 200 (158.9 g, 2.65 mol, Degussa) est ajoutée en petites quantités. Ceci correspond à un rapport molaire de 1 SiO_2 : 0.13 NaOH : 0.04 TPAOH : 16.85 H_2O. Le mélange résultant est agité pendant une heure à 1000 rpm à l'aide d'une vis d'Archimède. Puis le réacteur est fermé et transféré dans une étuve à 100°C pendant 16 h. Le « seeding gel » ainsi obtenu est gardé dans la chambre froide à 4°C.

V.2.3.2 Protocole de transformation pseudomophique des monolithes siliciques en phases ZSM-5.

Pour la transformation pseudomorphique, les monolithes siliciques calcinés (MonoSil-20-40-c) sont plongés dans une solution de NaOH (SDS, pureté analytique), de $NaAslO_2$ (Alfa Aesor, 98%) et de « seeding gel », préparé selon le protocole V.2.2.1, et sont soumis à

un traitement hydrothermal. Les monolithes synthétisés avec le polymère PEO 20000 (MonoSil-20-40-c) ont été utilisés, sauf si précisé autrement.

Typiquement, une solution est préparée en mélangeant de l'eau distillée (6.021 g, 335 mmol), de la NaOH (0.06 g, 1.5 mmol), du $NaAlO_2$ (0.12 g, 1.47 mmol) et du « seeding gel » (0.395 g, préparé selon le protocole V.2.2.1) dans un bécher de 10 mL et agitée avec un barreau aimanté à température ambiante pendant 10 min afin d'obtenir une solution claire et homogène. Un monolithe calciné de 6 mm de diamètre (MonoSil-20-40-c, 0.629 g, 10.48 mmol, coupé au cutter en morceaux de 1 cm) est mis dans le fond d'une autoclave en inox avec chemise Téflon (250 mL) puis imprégné avec la solution préparée à l'aide d'une pipette pasteur. Les monolithes sont recouverts par la solution au fond de l'autoclave. Ceci correspond à un rapport molaire de 1 SiO_2 : 0.14 $NaAlO_2$: 0.14 NaOH : 0.004 TPAOH : 31.9 H_2O et conduit à la ZSM-5. L'autoclave est fermée et porté à différentes températures entre 80 et 150°C et le temps de synthèse varie de 2 à 192 h. Les rapports molaires varient et sont précisés dans les paragraphes suivants.

Les monolithes obtenus sont ensuite lavés avec de l'eau distillée (1 L), séchés à 40°C pendant un jour et calcinés à 550°C sous air pendant 8 h.

V.2.3.3 Résultats et discussion pour les essais de transformation pseudomorphique des monolithes siliciques en monolithes ZSM-5

Selon le protocole V.2.2.2, le monolithe silicique (MonoSil-20-40-c, 0.80 mg, 1 cm) a été soumis à un traitement hydrothermal à 150°C pendant 72 h. La composition molaire est de 1 SiO_2 : 0.14 $NaAlO_2$: 0.14 NaOH : 0.004 TPAOH : 31.9 H_2O. Le monolithe récupéré possède deux parties : (i) une croûte épaisse amorphe d'un millimètre et (ii) un monolithe interne d'un diamètre de 3 mm environ (figure V.6). Entre le monolithe et la croûte il y a un écart de 1 mm. Une analyse soigneuse du monolithe montre que celui-ci exhibe un trou de 0.5 mm tout au long du centre du monolithe (figure V.6c).

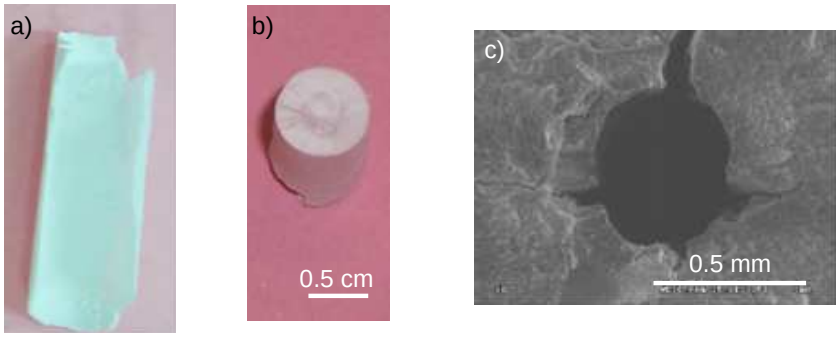


Figure V.6. Photos de la croûte (a), du monolithe interne (b) et image MEB du monolithe interne (c) de l'échantillon PT1314.

Le diffractogramme des rayons X du monolithe issu de cette synthèse (PT1413) est comparable à celui d'une ZSM-5 de référence (synthétisée selon Lechert et Kleinwort) [238] (figure V.7)

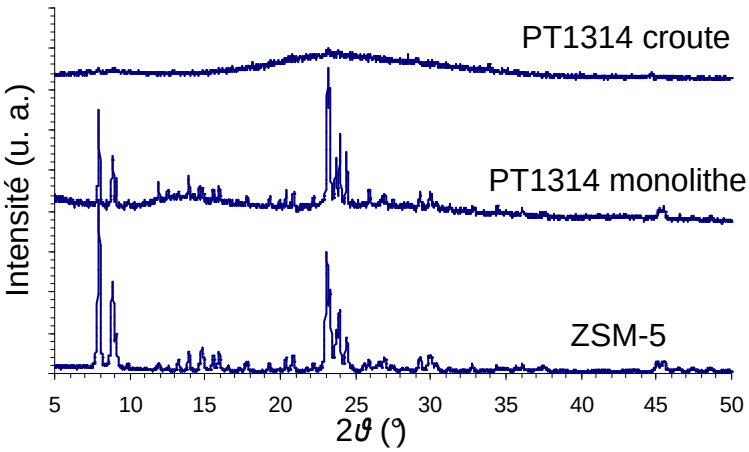


Figure V.7. Diffractogramme des rayons X du monolithe et de la croûte de l'échantillon PT1314 et de la ZSM-5 de référence.

A partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K de l'échantillon PT1314 calciné et non calciné, la quantité massique de ZSM-5 présente dans le monolithe peut être déduite (figure V.8). Des cristaux purs de ZSM-5 possèdent un volume microporeux entre 0.13 et 0.15 mL g^{-1}. On peut donc en déduire que le monolithe interne de ZSM-5 avec un volume microporeux de 0.054 mL g^{-1} est constitué entre 42 et 37% en masse de ZSM-5, le reste étant de la silice amorphe. La marche présente dans l'isotherme PT1314 calciné (figure V.8) à p/p_0 = 0.18 indique une transition de phase de la molécule d'azote adsorbée, d'un arrangement non ordonné à un arrangement ordonné. Cette marche est typique pour des ZSM-5 à faible teneur en aluminium (Si/Al >120) [239].

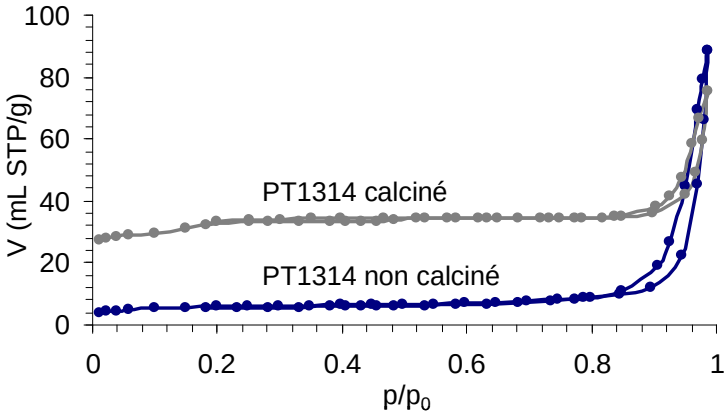


Figure V.8. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K de les échantillons PT1314 (150°C, 72 h) non calciné et calciné.

L'analyse EDX confirme l'absence d'aluminium sur toute une coupe transversale du monolithe. L'aluminium n'est donc pas présent dans la structure zéolithique.

Les images MEB montrent que le squelette obtenu diffère de celui du monolithe parent (figure V.9). Le squelette est moins dense, a été restructuré et les parois sont creuses de l'intérieur comme pour l'échantillon PT1431 obtenu par « synthèse assistée par la vapeur » (voir section V.2.1.2). Dans la figure V.9b on note la présence de cristaux de type MFI avec une taille entre 5 et 10 µm.

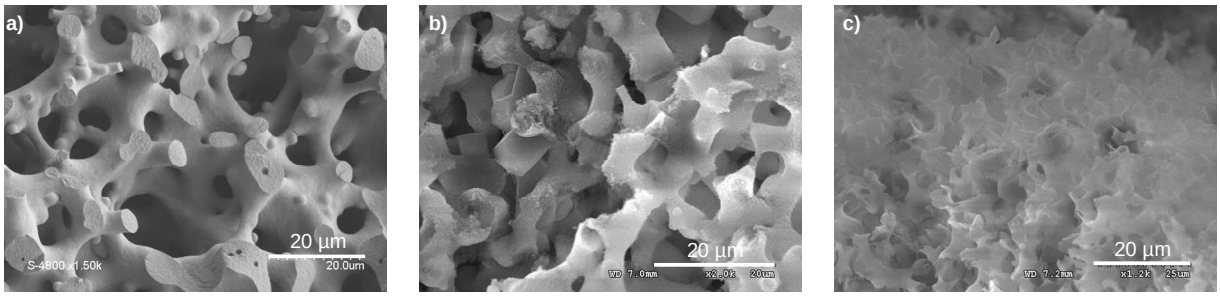


Figure V.9. Images MEB du monolithe parent (a) et du monolithe après transformation en ZSM-5, PT1314 (150°C, 72 h) (b et c).

V.2.3.4 Variation du temps pour les essais de transformation en monolithe ZSM-5

Nous avons ensuite étudié l'influence du temps du traitement à 150°C. Quatre expériences avec des temps de traitement différents ont été effectuées et sont regroupées dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Temps de traitement et diamètres des monolithes interne obtenus.

Synthèse	Temps (h)	Diamètre du monolithe (mm)
PT1435-1	4	6
PT1433-1	24	4.6
PT1433-2	48	4.2
PT1314	72	3.0
PT1433-3	120	1.5
PT1433-4	192	/

Les matériaux obtenus montrent tous, comme dans la synthèse PT1314, un système composé d'une croûte externe qui enrobe un monolithe interne. Le diamètre du monolithe interne obtenu diminue avec le temps de traitement (tableau V.1). L'épaisseur de la croûte est constante (0.9 mm) quelque soit le temps de traitement. Cependant, l'écart entre la croûte externe et le monolithe augmente dans le temps. Pour des traitements longs (PT1433-4), nous ne récupérons que la croûte, la phase interne est complètement dissoute et se présente sous forme de poudre au fond de l'autoclave. Le diffractogramme des rayons X montre que cette poudre est une phase MFI (figure V.10).

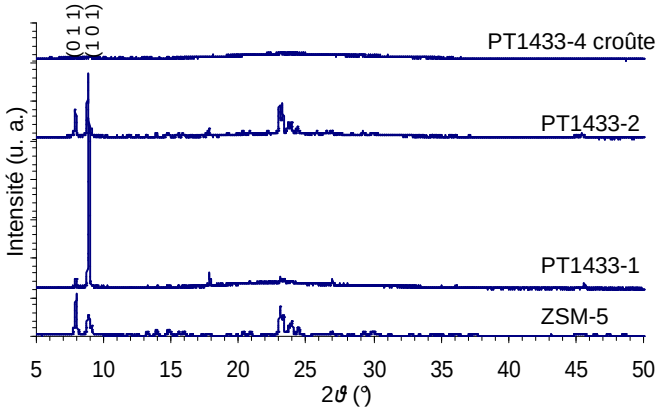


Figure V.10. Diffractogrammes des rayons X d'une ZSM-5 de référence et des monolithes internes PT1433-1, PT1433-2 et de la croûte de l'échantillon PT1433-4 obtenu par traitement d'une durée de 24, 48 et 192 h à 150°C, respectivement.

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons montrent que les croûtes qui enrobent les monolithes internes sont constituées d'une phase amorphe (figure V.10). Le monolithe interne obtenu après 24 h de traitement (PT1433-1) montre des pics caractéristiques de la phase ZSM-5. Cependant, les intensités des pics de diffraction ne sont pas comparables à celles des cristaux de ZSM-5 de référence. Pour le monolithe interne PT1433-1, le pic (1 0 1) est le plus intense et le pic (0 1 1) a une intensité relative de 8% alors que pour la ZSM-5 de référence le pic le plus intense est le (0 1 1) et le pic (1 0 1) a une intensité relative de 51%. L'intensité du pic (1 0 1) diminue avec le temps de synthèse et la poudre restante de l'échantillon PT1433-4 (192 h, 150°C) montre un pic (1 0 1) plus intense mais avec un pic (0 1 1) à 60% d'intensité relative. Les diffractogrammes des rayons X indiquent ainsi que la phase MFI dans les monolithes siliciques suit une direction de croissance préférentielle qui diffère de celle obtenue pour une synthèse classique de ZSM-5 synthétisée avec l'Aerosil 200 (Degussa) comme source de silice [238].

Les images MEB montrent que la morphologie des squelettes des monolithes internes est comparable à celle des monolithes parents. La surface paraît moins lisse dans l'échantillon après un traitement d'un jour (PT1433-1) (figure V.11c et d). L'échantillon PT1433-3 (120 h, 150°C) montre une restructuration plus forte de la morphologie du squelette, la macroporosité a en partie été perdue (figure V.11e et f) et des cristaux de dimensions plus élevées sont visibles à la surface du squelette. La structure de la croûte de l'échantillon PT1433-1 (figure V.11b) diffère fortement de la surface extérieure du monolithe parent (figure V.11a) et présente de grandes plaquettes qui sont séparées par des fissure

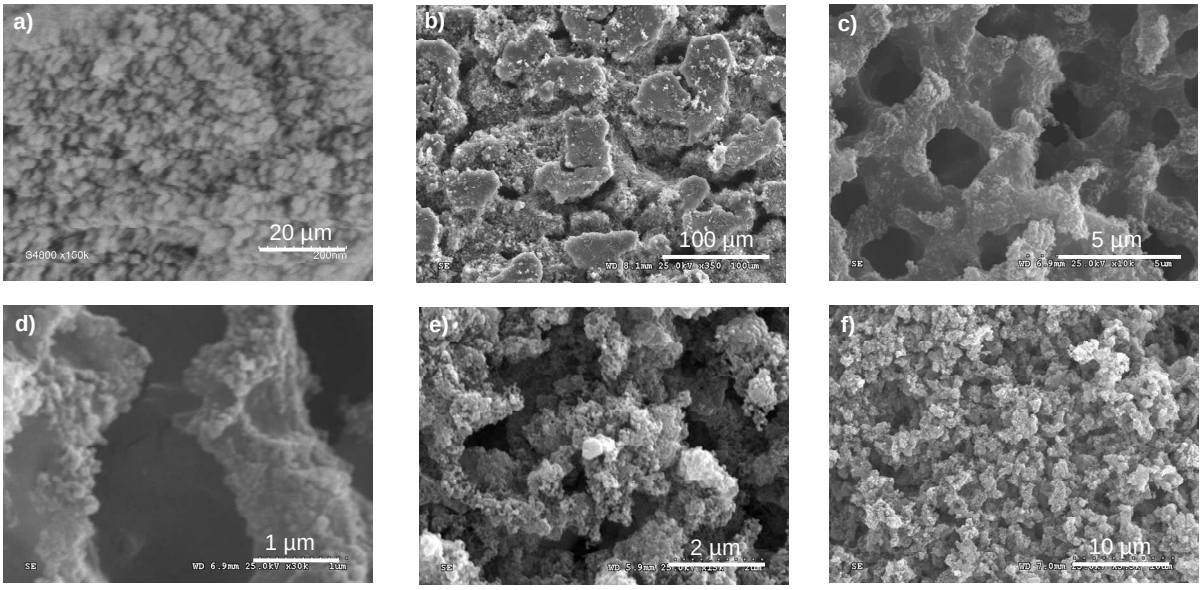


Figure V.11. Images MEB de l'extérieur du monolithe silicique parent (a), de la croûte de PT1433-1 (24 h, 150°C) (b), du monolithe interne PT1433-2 (48 h, 150°C) (c et d) et du monolithe PT1433-3 (120 h, 150°C) (e et f).

V.2.4 Conclusion sur les essais de transformation pseudomorphique des monolithes siliciques en monolithes ZSM-5

Les expériences effectuées montrent que ces conditions de synthèse ne permettent pas l'obtention d'un monolithe de phase MFI utilisable sous flux. La ZSM-5 est une zéolithe qui est synthétisée sous des conditions de température élevées (>150°C) avec une durée de cristallisation d'environ 24 h. Il semble que la synthèse qui comporte 0.14 équivalent de NaOH par rapport à la silice soit trop basique et implique une dissolution trop rapide de la phase silicique par rapport à la vitesse de cristallisation de la ZSM-5. Le monolithe issu de la synthèse PT1314 montre un taux de 42 à 37% de phase ZSM-5. Cependant ce monolithe présente un trou de 0.5 mm tout au long du centre du monolithe, ce qui en fait une application en tant que microréacteur impossible. Les résultats montrent que la durée de synthèse a une influence sur la dissolution de la silice dans le monolithe. Dans le cas de longues synthèses, des cristaux de ZSM-5 sont repérés dans le fond de l'autoclave.

L'approche de transformation pseudomorphique n'est donc pas applicable pour la phase ZSM-5. Les conditions optimales entre vitesse de dissolution de la silice et la vitesse de

la cristallisation n'ont pas été trouvées. Nous allons ensuite élargir ce principe de synthèse sur de phases zéolithique avec un temps de cristallisation plus rapide.

V.3. Transformation pseudomorphique des monolithes en phase SOD et LTA

V.3.1 Présentation des zéolithes à base de cage sodalite (SOD, LTA, FAU)

Comme déjà annoncé dans le chapitre I.3, il existe plus de 180 phases différentes de zéolithes, dont seulement une petite partie trouve une application dans l'industrie.

La zéolithe A (LTA) a été la première zéolithe à être préparée par un procédé synthétique [240], et trouve des applications répandues au sein des laboratoires de recherche et dans l'industrie. La zéolithe A est la plus fabriquée au monde par des procédés industriels [241]. La majeure partie de la zéolithe A synthétisée est réservée au marché des lessives, où elle prend le rôle d'échangeur ionique. La synthèse de la zéolithe A se fait à partir de réactifs bon marché, sous des conditions simples, c'est-à-dire à des températures modérées et des temps courts.

La structure de la zéolithe A est formée de cages de sodalite connectées par des liaisons oxygène (figure I.12). Les cavités sont de l'ordre de 4.2 Å et permettent ainsi une diffusion d'ions et de petites molécules dans le matériau.

La LTA est une phase thermodynamiquement non stable et se transforme, dans des conditions données (temps de synthèse plus long et température plus élevée) en phase sodalite (SOD) qui est une phase thermodynamique plus stable et qui ne possède qu'une application limitée à cause de la taille limitée de ses pores (2.8 Å) (figure I.12). Dans le chapitre V.3.4.1 nous approfondirons la transition de phase entre la LTA et la SOD.

Une autre famille de zéolithes qui est dérivée de la structure sodalite est la faujasite (FAU). Celle-ci est constituée de cages de sodalite connectées par des prismes hexagonaux (figure I.12). La FAU présente aussi des cages de 13 Å connectées par des fenêtres de 7.4 Å. Cette zéolithe est une des zéolithes qui trouve une application majeure dans l'industrie du pétrole [242], grâce à ses propriétés acides et sa grande taille de pores.

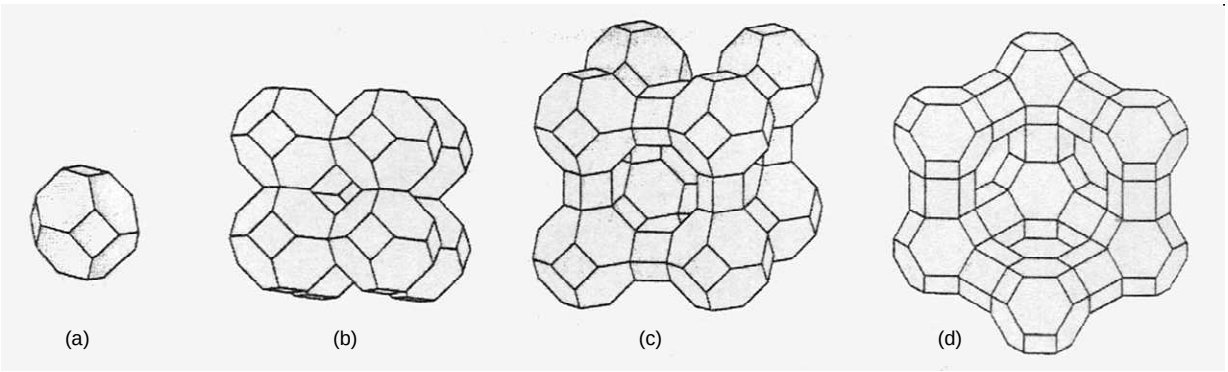


Figure I.12. Unité sodalitique (a) ; structure sodalite (b) ; structure zéolithe A (c) ; structure faujasite (d).

V.3.2 Protocole de transformation pseudomorphique des monolithes siliciques en monolithes SOD et LTA

Typiquement, une solution est préparée en mélangeant de l'eau distillée (6.021 g, 335 mmol), de la NaOH (0.06 g, 1.5 mmol, SDS pureté analytique), du $NaAlO_2$ (2.163 g, 26.37 mmol, Alfa Aesor, 98%) et du « seeding gel » (0.395 g, préparé selon le protocole V.2.2.1) dans un bécher de 10 mL et agitée avec un barreau aimanté à température ambiante pendant 10 min afin d'obtenir une solution claire et homogène. Un monolithe calciné de 6 mm de diamètre (MonoSil-20-40-c, 0.629 g, 10.48 mmol, coupé au cutter en morceaux de 1 cm) est mis dans le fond d'un autoclave en inox avec chemise Téflon (250 mL) et est imprégné avec la solution préparée à l'aide d'une pipette pasteur. Les monolithes sont recouverts par la solution au fond de l'autoclave. Ceci correspond à un rapport molaire : 1 SiO_2 : 2.54 $NaAlO_2$: 0.14 NaOH : 0.004 TPAOH : 31.9 H_2O et conduit aux phases SOD et LTA. L'autoclave est fermée et portée à différentes températures entre 80 et 150°C et le temps de synthèse varie de 0.5 à 24 h. Les rapports molaires varient et sont précisés dans les paragraphes suivants.

Les monolithes obtenus sont ensuite lavés avec de l'eau distillée (1 L), séchés à 40 °C pendant un jour et calcinés à 550 °C sous air pendant 8 h.

V.3.3 Protocole d'échange cationique des monolithes zéolithiques SOD et LTA (SOD-MonoSil, LTA-MonoSil)

Pour l'échange cationique sous flux des ions Na^+ des zéolithes par K^+, les SOD-MonoSil et LTA-MonoSil (100 mg, 0.65 cm) gainés sont mis dans le montage présenté précédemment pour la catalyse sous flux (voir section II.2.2). Une solution de KCl (0.5 M) est passée avec un débit de 0.2 mL min^{-1} à travers le monolithe. La boîte chauffante est réglée à 80°C. 250 mL de cette solution sont passés à travers le monolithe pendant 20 h. Puis la solution est remplacée par de l'eau distillée qui est passée avec un débit de 0.2 mL min^{-1} jusqu'à ce qu'une solution de 0.1 M de $AgNO_3$ installée en sortie de la pompe HPLC ne montre plus de précipité (AgCl) à la sortie du système. Pour l'échange cationique de Na^+ par Ca^{2+} et Ni^{2+} avec de solutions 0.5 M de $CaCl_2$ et $Ni(NO_3)_2$, respectivement, l'échange se fait de la même façon.

Pour l'échange cationique en batch, les monolithes zéolithiques (100 mg) sont écrasés, et mis dans 100 mL d'une solution de KCl (0.5 M) à 80°C pendant 4 h dans un réacteur en polypropylène sous agitation magnétique à 1000 rpm. La solution est ensuite filtrée. Le résidu est lavé avec 1 L d'eau distillée. La procédure est répétée trois fois. Les échantillons sont ensuite séchés à 80°C pendant un jour et tamisés dans le cas des monolithes écrasés.

V.3.4 Résultats et discussion sur la transformation pseudomorphique de monolithes siliciques en monolithes SOD et LTA

Les expériences ont été réalisées en suivant le protocole V.3.2. Les zéolithes SOD et LTA se forment avec des rapports Si/Al égaux à 1. Le rapport molaire de 1 SiO_2 : x $NaAlO_2$: 0.14 NaOH : 0.004 TPAOH : 31.9 H_2O avec $0.13 < NaAlO_2 < 2.54$ a été étudié. Dans le tableau V.2 les synthèses effectuées à 150°C pour une durée de 24 h sont regroupées.

Tableau V.2. Equivalent d'aluminate de sodium par rapport à la silice utilisée dans les synthèses à 150°C pendant 24 h.

Synthèse	eq. $NaAlO_2$	Phase (DRX)
PT1314	0.14	ZSM-5/amorphe
PT1446-3	0.33	amorphe
PT1445	0.67	amorphe
PT1444	1.34	amorphe
PT1468	2.54	SOD

Pour les échantillons synthétisés avec des équivalents d'aluminate de sodium entre 0.33 et 1.34 par rapport à la silice, la formation d'une croûte est apparente. Pour l'échantillon PT1446-3 (0.33 équivalent de sodium aluminate), la croûte obtenue est plus épaisse que pour l'échantillon PT1314 (0.14 équivalent de sodium aluminate) et le trou obtenu est plus large (2 mm) (figure V.13). L'épaisseur de la croûte dépend de la teneur en aluminate de sodium ajoutée pendant la synthèse. Un monolithe de forme apparente identique à celle du monolithe parent est obtenu pour une synthèse avec 2.54 équivalents en aluminate de sodium (échantillon PT1468). Il est plus dur à couper que le monolithe parent et ne montre ni de croûte ni de trou (figure V.3-13c). Après calcination, ce monolithe est aussi plus dense, puisqu'il présente une masse de 160 contre 80 mg cm^{-1} pour le monolithe silicique parent.

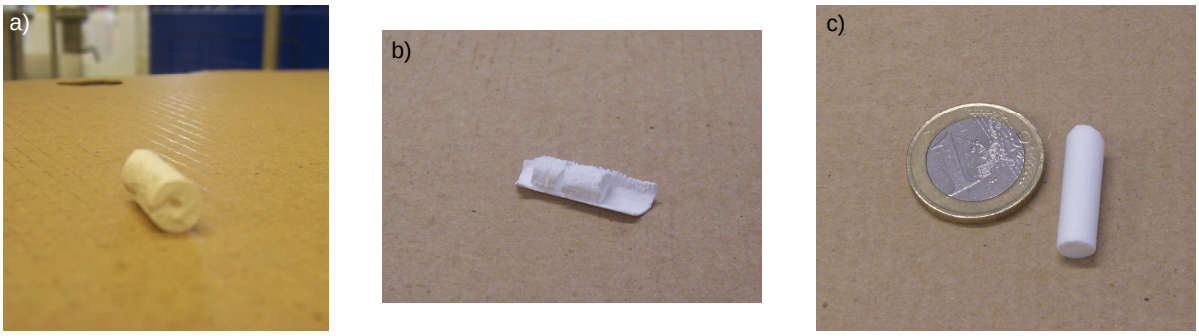


Figure V.13. Photos des échantillons PT1446-3 (avec 0.33 équivalent en aluminate de sodium) (a et b) et PT1468 (avec 2.54 équivalent en aluminate de sodium (c)).

Pour les échantillons synthétisés avec des équivalents d'aluminate de sodium entre 0.33 et 1.34 par rapport à la silice, seule la bosse caractéristique de la silice amorphe vers $2\vartheta = 20°$ est observable dans les diffractogrammes des rayons X. L'absence d'une phase

cristalline est aussi confirmée par les images MEB qui montrent des clichés comparables à ceux des monolithes parents.

Pour la quantité la plus élevée en aluminate de sodium (PT1468), une nouvelle phase apparaît dans le diffractogramme des rayons X qui est caractéristique de la phase sodalite (SOD) (figure V.14).

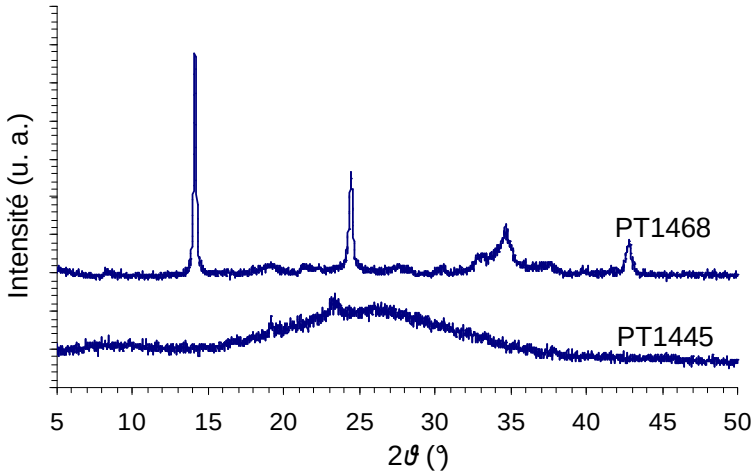


Figure V.14. Diffractogrammes des rayons X des échantillons PT1445 ($NaAlO_2/SiO_2$ = 0.67) et PT1468 ($NaAlO_2/SiO_2$ = 2.54) obtenus à 150°C pendant 24 h, caractéristiques d'une phase de silice amorphe et SOD.

Les images MEB de l'échantillon PT1468 montrent que la morphologie du squelette du monolithe parent a été préservée (figure V.15). Le squelette initial du monolithe de surface lisse (figure V.15 a et b), a été transformé en une agglomération de cristaux sphérique de SOD reproduisant la morphologie initiale du squelette et du réseau de macropores (figure V.15 c et d).

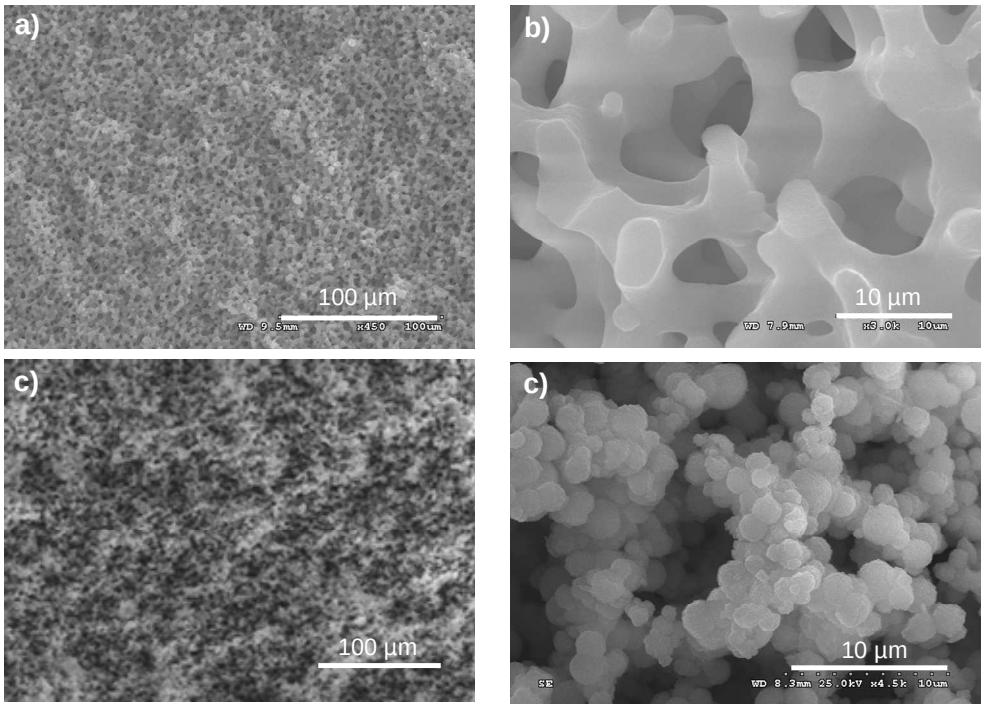


Figure V.15. Images MEB du monolithe parent (a et b) et du monolithe macroporeux SOD PT1468 (c et d).

Tableau V.3. Caractéristiques texturales du monolithe macroporeux SOD PT1468.

S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Taille macropores (µm)	Volume macroporeux ($mL\ g^{-1}$)	Taille cristaux (nm)
12	3	1	70

Les caractéristiques texturales du monolithe PT1468 calciné à 550°C pendant 8 h (nommé : SOD-MonoSil) sont regroupées dans le tableau V.3. La taille de cristallites a été estimée en utilisant l'équation de Scherrer (voir section II.1.2) à 70 nm. Ceci est confirmé par les images MEB. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K, montrent que des mésopores texturaux sont présents dans le monolithe PT1468 (figure V.16) mais qu'une partie est bloquée à l'intérieur des cristaux de la zéolithe car il désorbent par cavitation (boucle d'hystérèse horizontale) ce qui signifie que quelques large mésopores (> 20 nm) existent. La taille limitée des micropores de la SOD de 2.4 Å ne permet pas l'adsorption de l'azote (3.54 Å) dans ceux-ci, seule la surface externe des cristaux est accessible. Il n'est donc pas possible d'obtenir une isotherme du type I caractéristique des matériaux microporeux, mais plutôt une isotherme du type III caractéristique des matériaux macroporeux (figure V.16a). Une surface spécifique de 12 $m^2\ g^{-1}$ est obtenue. L'analyse de la porosimétrie au mercure

montre une distribution étroite de macropores de 3 µm et un volume macroporeux de 1 mL g^{-1} (figure V.16b).

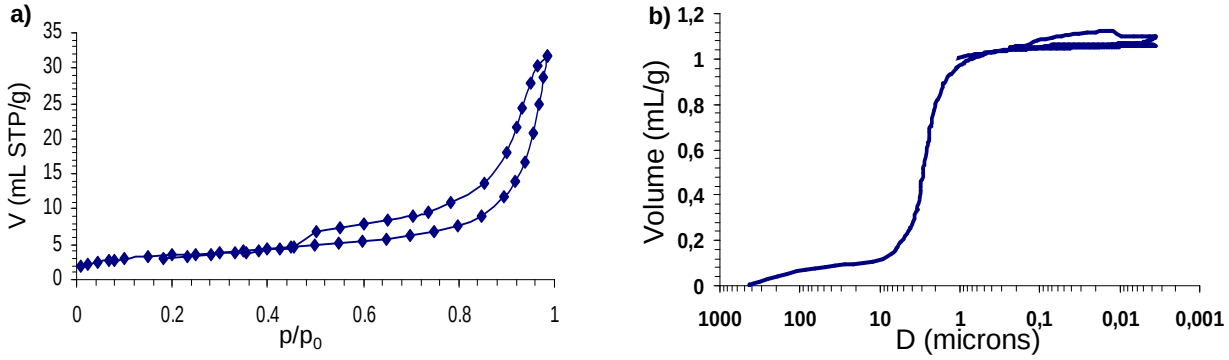


Figure V.16. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K (a) et intrusion/extrusion du mercure (b) du SOD-MonoSil (PT1468).

Pour déterminer le taux de transformation de la silice amorphe en phase zéolithique dans le SOD-MonoSil (PT1468), nous avons utilisé la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Le spectre RMN MAS de ^{29}Si montre un seul pic à -91 ppm qui est caractéristique d'une phase sodalite avec un rapport Si/Al de 1. L'absence de pics larges à des valeurs de -100 et -110 ppm indique une transformation complète de la silice amorphe du monolithe initial en phase sodalite (figure V.17a). Le spectre RMN MAS de ^{27}Al montre un pic majoritaire à 59 ppm (94%) caractéristique des unités tétraédriques $Al(OSi)_4$ suggérant que la majorité de l'aluminium est incluse dans la phase SOD (figure V.17b). Un pic de très faible intensité à 10 ppm (6%) peut être attribué à des espèces octaédriques d'aluminium hors réseau zéolithique.

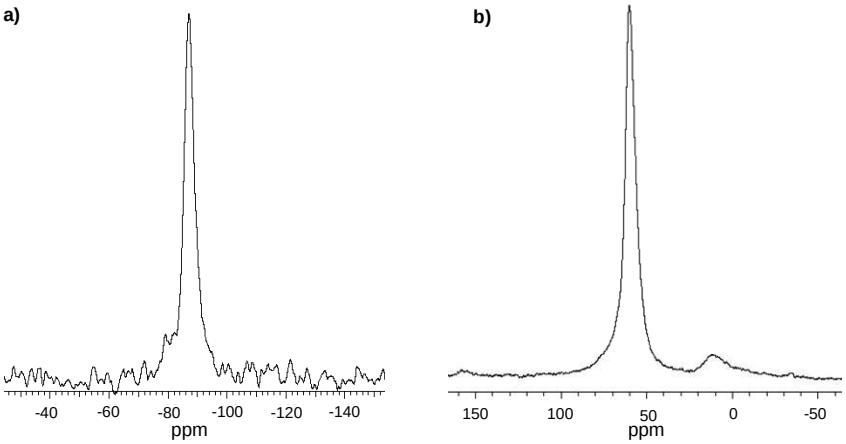


Figure V.17. Spectres RMN MAS ^{29}Si (a) et Spectre RMN MAS ^{27}Al (b) du SOD-MonoSil (PT1468).

Grâce à un excès d'aluminium, visant à diminuer la vitesse de dissolution de la silice et à augmenter la vitesse de cristallisation des zéolithes, nous avons pu obtenir un monolithe macroporeux de phase sodalite (SOD-MonoSil) par la méthode de la transformation pseudomorphique d'un monolithe silicique macro- et mésoporeux. Un excès d'aluminate de sodium (plus du double de la quantité de silice) semble être nécessaire pour former la phase SOD tout en maintenant la structure du monolithe intacte. La présence de TPAOH en faible quantité semble cruciale pour la stabilité mécanique du monolithe comme nous le verrons par la suite dans la partie V.3.5.4.

Nous avons ensuite changé les paramètres de synthèse pseudomorphique des monolithes dans le but d'obtenir d'autres phases zéolithiques contenant des cages sodalites comme la phase LTA et FAU.

V.3.5 Variation des paramètres de synthèse pour l'obtention de monolithes macroporeux LTA

Les paramètres modifiés dans cette partie sont principalement le temps et la température du traitement hydrothermal. La phase LTA présente de cages de diamètres de 4.1 Å est en effet une phase intermédiaire avant obtenir de la SOD et doit se former à des temps plus courts ou à plus basse température que la phase SOD.

V.3.5.1 Temps du traitement hydrothermal

Le tableau V.4 regroupe les temps de synthèse étudiés pour la synthèse de monolithes LTA en utilisant le rapport molaire : 1 SiO_2 (monolithe) : 2.54 $NaAlO_2$: 0.14 NaOH : 0.004 TPAOH : 31.9 H_2O à une température de 150°C et selon le protocole V.3.2.

Tableau V.4. Résultats des synthèses à 150°C de monolithes macroporeux obtenus avec des rapports molaires : 1 SiO_2 : 2.54 $NaAlO_2$: 0.14 NaOH : 0.004 TPAOH : 31.9 H_2O avec différents temps de traitement.

Synthèse	Temps (h)	Phase (DRX)
PT1479-1	0.5	amorphe
PT1479-2	1	LTA + 5% SOD
PT1485	2.5	LTA + 25% SOD
PT1486	3	LTA + 50% SOD
PT1487	3.5	LTA + 80% SOD
PT1478-1	4	SOD
PT1478-2	8	SOD

Les diffractogrammes des rayons X montrent que le monolithe obtenu après un traitement de 30 min à 150°C ne permet pas d'obtenir de phases cristallines (figure V.18), le monolithe reste amorphe. Un traitement de 1 h à 150°C (PT1479-2) montre des pics de diffraction, dont la plupart sont attribuables à une phase LTA et également deux pics à 2ϑ = 14.1° et 24.4° attribuables à une phase SOD. Après 3.5 h de traitement hydrothermal, les pics de la phase SOD grandissent (PT1487). Pour un traitement hydrothermal de 4 h à 150°C (PT1478-1), seuls les pics de la phase SOD apparaissent. Cela signifie que pendant le traitement hydrothermal à 150°C la silice amorphe est d'abord transformée en phase LTA et ensuite en phase SOD. Une telle transition de phase entre la LTA et la SOD a été décrite par Walton et al. [243]. La transformation de phase LTA en phase SOD plus stable thermodynamiquement, est un exemple de la loi d'Ostwald qui stipule que le premier polymorphe formé d'un composé obtenu d'une solution est le thermodynamiquement moins stable et est ensuite remplacé par un polymorphe plus stable [244].

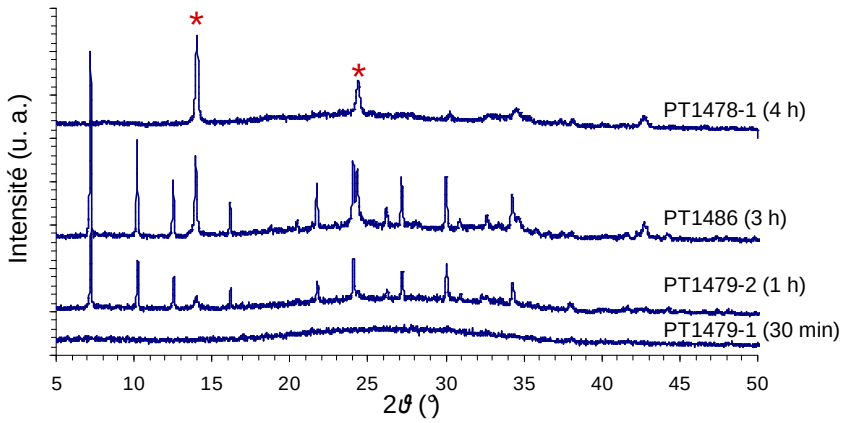


Figure V.18. Diffractogrammes des rayons X des monolithes PT1479-1, PT1479-2, PT1486 et PT1478-1 obtenus à 150°C pendant des temps de synthèse de 0.5, 1, 3 et 4 h, respectivement. * Phase SOD.

Pour analyser la morphologie des squelettes des monolithes obtenus, nous avons étudié leurs images MEB. Il est important de noter que pour toutes les synthèses effectuées, le réseau macroporeux des monolithes reste intact (figure V.19), c'est-à-dire qu'une transformation pseudomorphique a lieu pour tous les temps de synthèse. Les matériaux récupérés montrent des apparences extérieures proches de celles des monolithes parents.

Pour un temps de traitement à 150°C de 3.5 h (juste avant la disparition complète de la phase LTA au profit de la SOD), le monolithe semble formé d'une phase interne amorphe entourée d'une phase cristalline. La surface externe du squelette peut être décrite par une agglomération de petites particules nanométriques de zéolithe (figure V.19a et b). Juste après la disparition de la phase LTA et formation de la SOD (PT1478-1, 4 h de traitement à 150°C) le réseau macroporeux ne change pas, mais le squelette est alors constitué de petits bâtonnets de SOD de 1.5 µm de longueur et 0.2 µm de section qui ensemble forment la morphologie du squelette. Il est intéressant de noter que pour des traitements plus long (PT1478-2, 8h) la surface du squelette s'est transformée en une agglomération de sphères. Ces sphères de SOD qui forment le squelette ont une taille de 1.5 µm, et sont elles même constituées de plus petits domaines de 80 nm environ (calculés à partir le l'équation de Scherrer, voir section II.1.2).

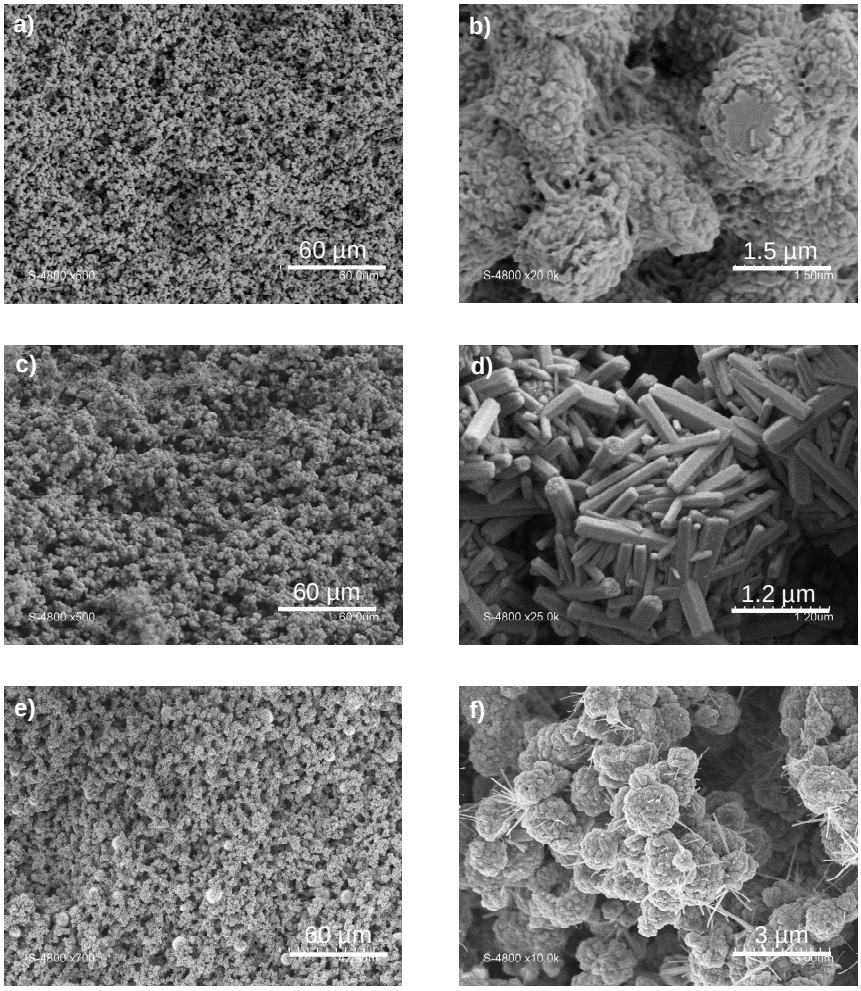


Figure V.19. Images MEB des monolithes LTA/SOD : PT1487 (a et b) ; PT1478-1 (c et d) et PT1478-2 (e et f) obtenus à 150°C pendant 3.5, 4 et 8 h, respectivement.

Le mécanisme de la transformation de la phase LTA en SOD a été proposé par Greer et al. [245] (figure V.20) et peut expliquer la morphologie obtenue pour les sphères de SOD.

Le schéma proposé en figure V.20 stipule une croissance des cristaux de LTA autour d'une phase encore amorphe (étape 5). Par conséquent, la densité à l'intérieur des cristaux augmente et la nucléation de la phase sodalite qui a lieu à des densités plus élevées est forcée (étape 7-8). Les nanocristaux de sodalite grandissent par le mécanisme d'Ostwald et percent la couche de LTA afin de former une phase pure de sodalite (étape 8-9).

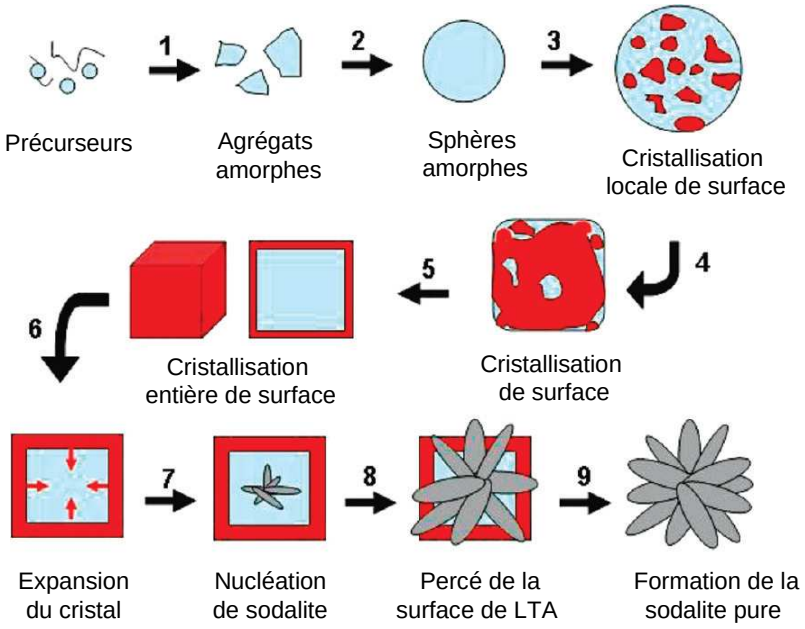


Figure V.20. Schéma proposé pour la transformation de la phase LTA en SOD par Greer et al. [245].

Un bel exemple de la transformation selon ce mécanisme est donné en figure V.21, qui montre une phase SOD après 18 h de traitement à 150°C (PT1528).

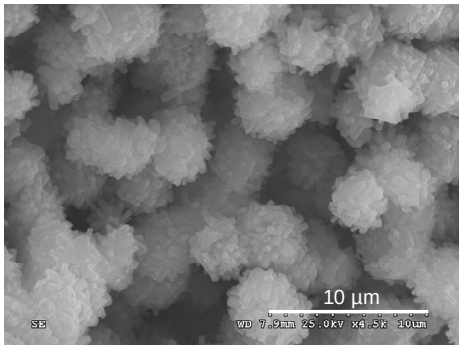


Figure V.21. Image MEB de l'échantillon PT1528 obtenu à 150°C pendant 18h.

V.3.5.2 Influence de la température du traitement hydrothermal

Pour la synthèse d'un monolithe LTA pur, il est indispensable de minimiser la formation de la phase SOD. Pour réduire la densité au sein des cristaux de LTA qui se forment, il nous a semblé pertinent de diminuer la température de synthèse de 150 à 100°C pour ralentir la croissance de la SOD, tout en gardant la composition molaire de 1 SiO_2 : 2.54 $NaAlO_2$: 0.14 NaOH : 0.004 TPAOH : 31.9 H_2O. La transformation pseudomorphique effectuée à 100°C pendant 18 h (PT1527) a permis d'obtenir une phase pure de LTA avec un peu de phase amorphe (figure V.22a), avec une macroporosité comparable (figure V.22b) à celle du monolithe parent. Néanmoins, un agrandissement (figure V.22c) montre que la morphologie est moins définie avec des cristaux qui ne sont pas cubiques mais sphériques, montrant que la cristallisation n'est pas encore terminée.

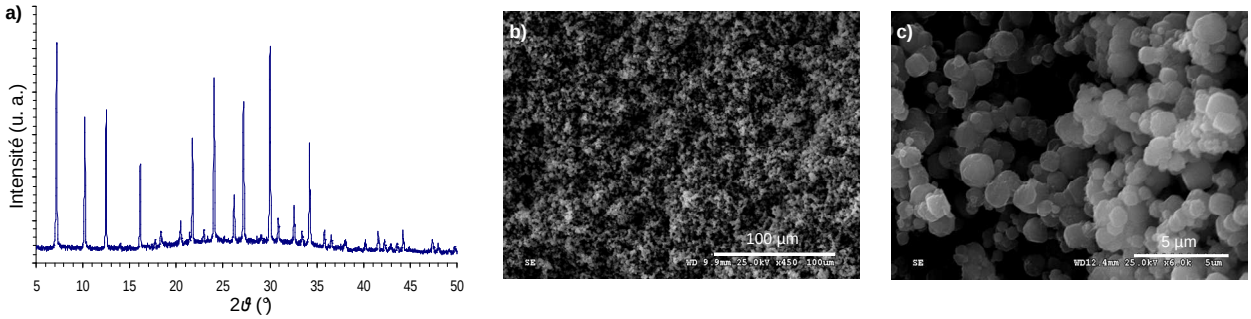


Figure V.22. Diffractogramme des rayons X (a) et images MEB (b et c) du monolithe PT1527 obtenu à 100°C pendant 18h.

Un temps de traitement plus court à 100°C (3h) (PT1480) donne une morphologie de surface comparable à celle obtenue pour la synthèse en 18 h à 100°C (PT1527). Des synthèses de monolithes LTA ont aussi été effectuées à 93°C pendant 3 h (PT1490). Les images MEB (figure V.23b et c) montrent un réseau macroporeux conservé avec une distribution de macropores bien définie d'environ 2 µm. La surface du squelette est formée d'agrégats sphériques d'une taille de 300 nm environ. La taille des macropores est confirmée par l'analyse de la porosimétrie au mercure montrant une taille moyenne de 2.1 µm pour un volume macroporeux de 0.8 mL g^{-1} (figure V.23a).

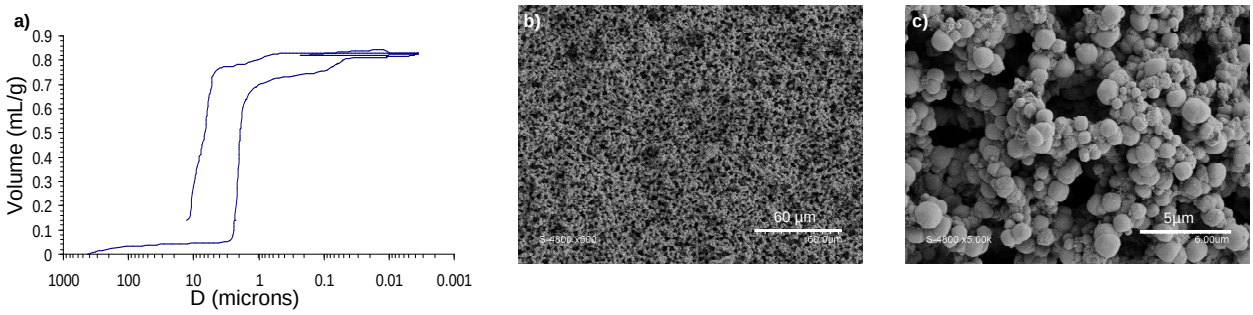


Figure V.23. Analyse de porosimétrie au mercure (a) et images MEB (b et c) du LTA-MonoSil (PT1490) obtenu à 93°C pendant 3 h.

Le spectre RMN MAS de ^{29}Si de l'échantillon PT1490 (nommé : LTA-MonoSil) montre un seul pic à -85 ppm caractéristique d'une phase LTA avec un rapport Si/Al de 1 (figure V.24b). Un résidu de silice amorphe est identifiable dans cet échantillon par la présence d'une bosse très large dans le diffractogramme des rayons X vers 2 ϑ = 20 – 30° (figure V.24a) et par un pic large centré à -88 ppm dans le spectre RMN MAS de ^{29}Si. Le spectre de RMN MAS de ^{27}Al du LTA-MonoSil montre un pic majoritaire à 59 ppm qui correspond à des unités $Al(OSi)_4$ et qui indique que la majorité des atomes d'aluminium sont coordonnés de façon tétraédrique dans la structure zéolithique (figure V.24c). Une bosse large du pic et un pic à 10 ppm indique la présence d'aluminium octaédrique et suggère la présence d'une espèce aluminique hors du réseau zéolithique. Une durée de synthèse à 93°C supérieure serait nécessaire pour obtenir une transformation complète de l'amorphe en LTA.

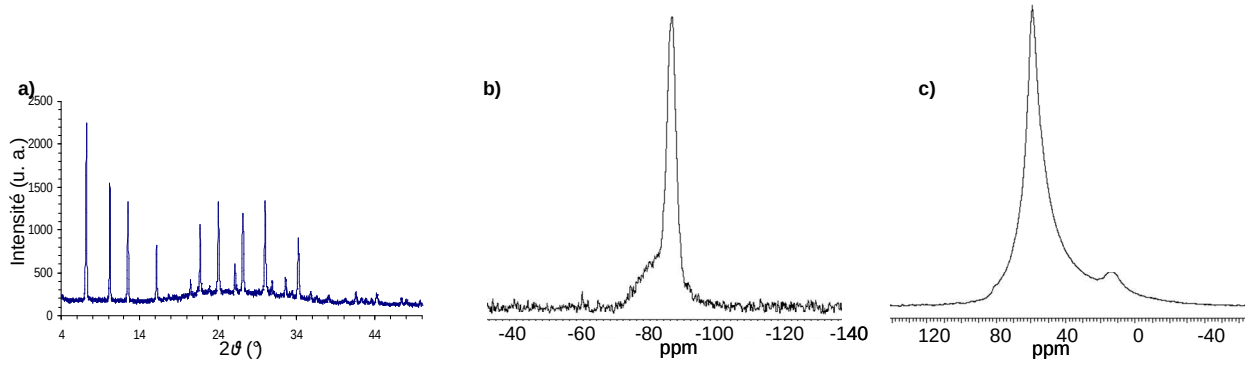


Figure V.24. Diffractogramme des rayons X (a) et spectres RMN MAS de ^{29}Si (b) et RMN MAS de ^{27}Al (c) du LTA-MonoSil (PT1490) obtenu à 93°C pendant 3 h.

L'analyse élémentaire du LTA-MonoSil (PT1490), nous permet de calculer un rapport Si/Al de 0.975 dans ce monolithe, qui est confirmé par l'analyse EDX.

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K du LTA-MonoSil (PT1490), nous montrent un profil de type III, caractéristique d'un solide macroporeux (figure V.25). Ce type d'isotherme n'est pas caractéristique d'un matériau microporeux et peut être expliqué par le fait que la forme Na-LTA contient dans ses cages des cations de sodium qui ne permettent pas une adsorption de l'azote (3.52 Å) dans les pores de la LTA (4.1 Å). L'échange de la forme Na-LTA avec des cations bivalents comme le calcium (selon le protocole V.3.3) permet l'adsorption de l'azote dans les cages de la LTA, car la moitié des cations bivalents sont nécessaires pour compenser la charge négative de la zéolithe et le volume des pores de la LTA devient accessible [246]. Par l'échange du monolithe Na-LTA (PT1549) par des Ca^{2+}, il est donc possible d'obtenir une isotherme de type I, caractéristique d'un solide microporeux (figure V.25).

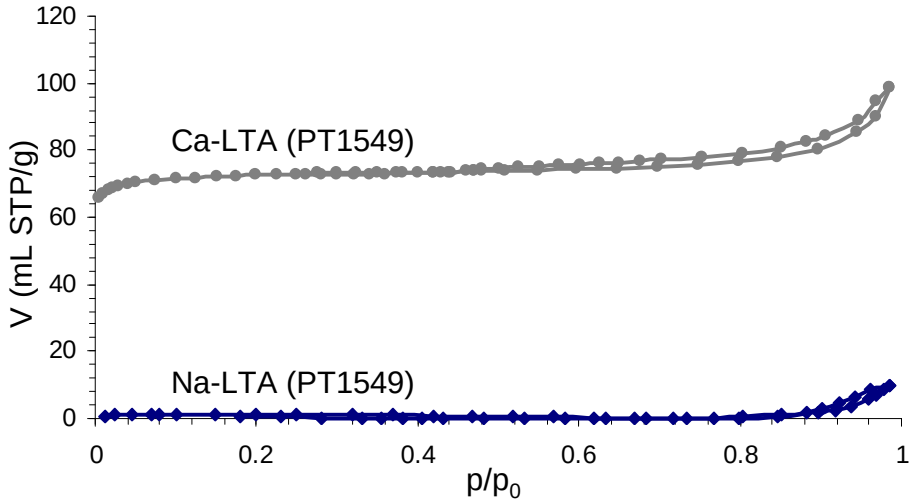


Figure V.25. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K de LTA-MonoSil (PT1549, reproduction du PT1490) sous la forme Na-LTA et Ca-LTA, après dégazage à 250°C pendant 10 h.

A partir de la différence de volume poreux entre la forme Na-LTA et Ca-LTA, nous avons pu calculer la quantité du monolithe silicique transformé en phase LTA. Le volume microporeux pour des cristaux de Ca-LTA pure est de 0.26 mL g^{-1} [247]. Le volume poreux de 0.12 mL g^{-1} pour le monolithe Ca-LTA (PT1549, reproduction du PT1490) nous permet de conclure que 70% du monolithe initial silicique ont été transformés en phase LTA. Il est à noter que les conditions de dégazage de l'échantillon Ca-LTA-MonoSil (PT1549) (250 °C, 10 h sous vide primaire) ne sont peut-être pas suffisantes pour enlever toute l'eau présente dans les micropores de la zéolithe et que le volume microporeux de l'échantillon soit minimisé. Des études en fonction du temps et de la température de dégazage restent à faire.

Les conditions de synthèse décrites dans ce paragraphe (3 h à 193°C) permettent l'obtention d'un monolithe LTA macroporeux dont le squelette a été transformé en phase LTA où seule une petite fraction (< 30%) d'amorphe subsiste. Une macroporosité bien définie ainsi qu'une cristallisation homogène de l'échantillon permettent une utilisation de ce matériau pour des applications sous flux en catalyse et en échange ionique comme nous le verrons dans les prochains chapitres.

V.3.5.3 Synthèse d'un monolithe LTA en utilisant le MonoSil-34-40-c en tant que monolithe parent

Le protocole pour la synthèse des monolithes en phase LTA a ensuite été appliqué sur le MonoSil-34-40-c qui consiste en des macropores de 11 µm avec une épaisseur de squelette de 6 µm. Le traitement hydrothermal selon le protocole V.3.2 est effectué à 100°C pendant 18 h et le rapport molaire est de 1 SiO_2 : 2.54 $NaAlO_2$: 0.14 NaOH : 0.004 TPAOH : 31.9 H_2O.

Nous obtenons un monolithe en phase LTA. Les clichés MEB montrent une structure où la surface du squelette est composée de cristaux cubiques facettés d'une taille de 0.2 à 1.5 µm et des sphères d'un diamètre d'environ 1 µm (figure V.26b et c). Ce genre de sphères est appelé dans la littérature « Yarn-rolled ball-like crystals » et sont connues pour les phases SOD et FAU [248], deux zéolithes qui ont la même sous-unité (la cage sodalite) que la phase LTA.

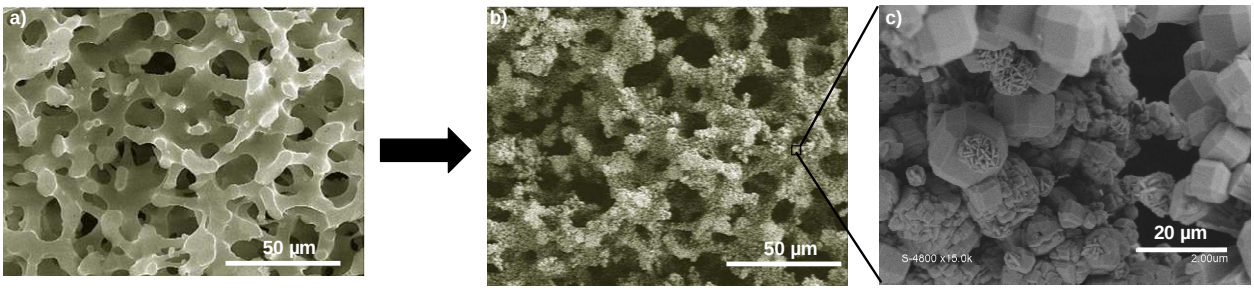


Figure V.26. Images MEB du monolithe MonoSil-35-40-c (a) et du monolithe LTA PT1498 (b et c) obtenu à 100°C pendant 18 h.

L'épaisseur du squelette contrôle la morphologie des cristaux LTA obtenue. Un squelette plus épais (MonoSil-35-40-c) diminue la vitesse de dissolution de la silice et des cristaux de LTA plus cristallisés sont obtenues.

V.3.5.4 Influence de l'ajout de TPAOH dans la synthèse des monolithes LTA

Les synthèses décrites jusqu'à présent utilisent une faible quantité d'un ammonium quaternaire, notamment le TPAOH. La synthèse des zéolithes comme la SOD, la LTA ou la FAU ne nécessite pas l'emploi d'agents organiques mais l'ajout de d'ammonium quartenaire influence la formation de cristaux plus petits [249]. Pour vérifier si l'utilisation du TPAOH avait une importance majeure dans la synthèse des monolithes SOD et LTA, nous avons réalisé des synthèses sans TPAOH.

La synthèse PT1504 a été réalisée à partir d'un monolithe MonoSil-20-40-c avec une composition molaire de 1 SiO_2 : 0.14 NaOH : 31.9 H_2O : 2.48 $NaAlO_2$ selon le protocole V.3.2. Le temps de traitement a été de 18 h et la température de 150°C. Avec l'ajout de TPAOH, un monolithe SOD était formé pour de temps de synthèse supérieurs à 4 h. Sans ajout de TPAOH, le diffractogramme des rayons X montre qu'une phase LTA avec une petite impureté de sodalite a été obtenue (figure V.27a). Les images MEB montrent que le réseau de macropores a bien été conservé, et des cristaux sphériques d'une taille d'environ 1 µm sont formés à la surface du squelette (figure V.27b et c).

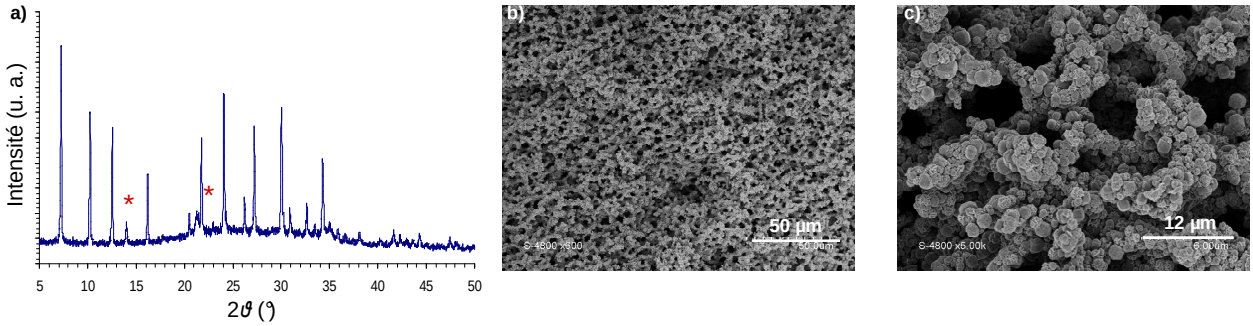


Figure V.27. Diffractogramme des rayons X (a) et images MEB (b et c) du monolithe PT1504 obtenu par synthèse pseudomorphique de MonoSil-20-40-c sans ajout de TPAOH à 150°C pendant 18 h.

L'ajout de TPAOH augmente la vitesse de cristallisation des zéolithes. Sans le « seeding gel » la phase SOD se forme plus lentement. De plus ce monolithe LTA n'a pas pu être synthétisé en une seule partie. Pendant la synthèse, ce monolithe LTA a développé des fissures et des trous. Par conséquent, une utilisation de ce monolithe pour des applications en flux n'est pas envisageable. L'ajout de TPAOH est donc indispensable pour maintenir une vitesse de cristallisation égale à la vitesse de dissolution et donc pour obtenir des monolithes LTA et SOD en une seule partie.

L'expérience PT1504 (18 h à 150°C) permet d'obtenir une phase presque pure de LTA sans l'ajout de TPAOH. Cependant, avec l'emploi de TPAOH (PT1478-1) après 4 h la transformation complète de la phase LTA en sodalite a eu lieu. Ainsi, nous pouvons conclure que l'emploi de TPAOH augmente la vitesse de transformation de la phase LTA en phase sodalite. En même temps, le TPAOH aide à garder la structure du monolithe, sans l'apparition de fissures ni de délabrements de la structure et du squelette du monolithe.

V.4 Essais de transformation pseudomorphique des monolithes siliciques en monolithes FAU

Selon le diagramme de phase ternaire entre SiO_2, Na_2O et Al_2O_3, il est évident que la composition molaire de la synthèse est primordiale pour la phase zéolithique obtenue (figure V.28) [250]. A partir de la figure V.28 il est visible que les régions de croissance pour les deux phases - SOD et LTA - sont plus étendues que celles de à la phase faujasite (représentée par un X et Y dans le diagramme). Selon ce diagramme, une synthèse avec une basicité plus élevée et avec un contenu en aluminium moins élevé que pour la phase LTA est nécessaire pour la croissance des phases faujasite X et Y, ce qui va augmenter la dissolution de la silice et rendre plus difficile la synthèse d'un monolithe FAU.

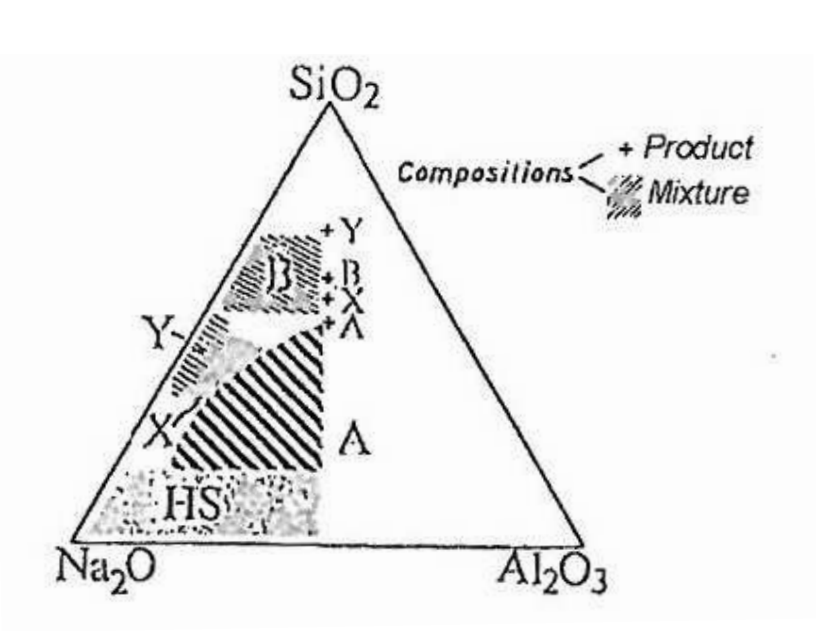


Figure V.28. Diagramme de phase ternaire pour les structures zéolithiques FAU (X et Y), SOD (HS), LTA et BEA (β) [250].

Dans la littérature il est décrit que la synthèse de la LTA se fait à des basicités équivalentes entre : 0.87 < NaOH < 3.03 et à des quantités d'aluminate équivalentes entre : 0.85 < $NaAlO_2$ < 4.7 et pour la FAU des basicités équivalentes entre : 2.02 < NaOH < 4.8 et des quantités d'aluminate équivalentes entre : 0.25 < $NaAlO_2$ < 0.5 par rapport à la silice utilisée [238]. Nous avons décrit dans les sections ci-dessus la synthèse de monolithes LTA à des basicités bien inférieures à celles décrites dans la littérature (0.14 équivalents par rapport à la silice) qui nous permettent de ralentir la dissolution de la silice du monolithe car le contrôle de la dissolution permet localement d'avoir des espèces siliciques plus chargées et permet ainsi à conserver la structure macroporeuse. Par la suite nous allons vérifier si une approche similaire est envisageable pour l'obtention de monolithes FAU.

V.4.1 Essais de synthèses de monolithes FAU

Dans le but de synthétiser un monolithe en phase FAU (troisième famille zéolithique composée de cages de sodalite), les paramètres de synthèse, tels que la température, le temps de synthèse, et plus important le rapport molaire du mélange réactionnel, ont été étudiés.

Nous avons commencé par faire varier la composition chimique tout en gardant la température de synthèse constante à 100°C et le temps de traitement à 24 h (tableau V.5). Nous avons travaillé selon le protocole V.2 en employant des monolithes siliciques MonoSil-20-40-c et sans « seeding gel ».

Tableau V.5. Variation de la composition molaire de synthèse à 100°C et 24 h et pourcentages de phases FAU et LTA obtenus (déduit des diffractogrammes des rayons X).

Synthèse	Composition molaire				%FAU	%LTA
	SiO_2	$NaAlO_2$	NaOH	H_2O		
PT1538	1	2.55	0.05	32	0	100
PT1536	1	1.28	1.02	32	30	70
PT1514	1	1.28	2.03	64	20	80
PT1540	1	1.28	2.03	80	5	95
PT1537	1	1.28	2.03	100	0	0

% : rapport entre les intensités relatives

A partir du tableau V.5 nous pouvons déduire qu'une phase pure de FAU dans le monolithe n'a pas pu être obtenue dans les conditions utilisées. Néanmoins, pour certaines compositions chimiques, jusqu'à 30% d'une phase FAU a été obtenue. Les 70% restant sont attribuables majoritairement à la phase LTA et un peu de silice amorphe (PT1536). Ces résultats sont déduits des diffractogrammes des rayons X par rapport des intensités de pics (figure V.29). Pour les synthèses où des phases FAU ont été observées la quantité d'aluminate de sodium a été diminuée par rapport à la synthèse en phase LTA.

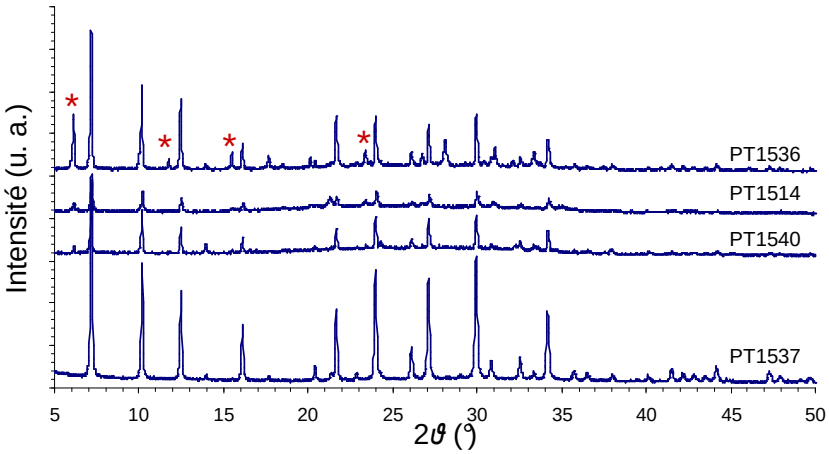


Figure V.29. Diffractogrammes des rayons X des monolithes PT1537 (LTA), PT1540 (5% FAU, 95% LTA), PT1514 (20% FAU, 80%LTA) et PT1536 (30% FAU, 80%LTA).

Les images MEB des monolithes PT1514 et PT1540 montrent des cubes de LTA de 5 µm qui se mêlent avec une autre phase qui apparaît en tant que « Yarn-rolled ball-like crystals » (figure V.30).

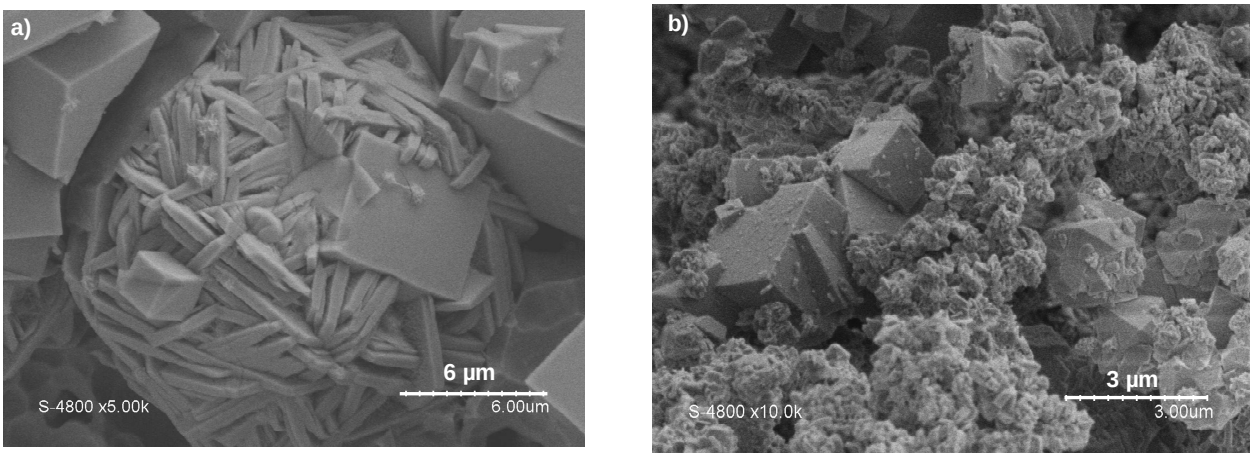


Figure V.30. Images MEB des échantillons PT1514 (20% FAU, 80% LTA) (a) et PT1540 (5% FAU, 95% LTA) (b).

Les monolithes obtenus avec des quantités importantes de FAU (PT1514, PT1536) présentent plusieurs fissures, qui rendent leur utilisation en tant que microréacteur catalytique inappropriée.

La croissance des cristaux s'effectue dans la macroporosité, on a donc la perte du réseau macroporeux. Pour limiter cette croissance, la température de la synthèse a été baissée à 80°C et la transformation pseudomorphique a été suivie dans le temps en partant des conditions de PT1536.

Une composition molaire de 1 SiO_2 :1.28 $NaAlO_2$: 1.02 NaOH : 32 H_2O à 80°C dans le temps a été suivie. Le pourcentage de phase FAU dans le monolithe en fonction du temps de traitement à 80°C est représenté dans le tableau V.6. Pour des temps de traitement inférieurs à 7 heures, seulement une phase LTA est observée dans les diffractogrammes des rayons X. Une synthèse en 20 h à 80°C permet d'obtenir un monolithe avec 50% de phase FAU (PT1532). Pour des synthèses à des temps plus longs (> 20 h) la quantité de phase FAU diminue au profit de la phase LTA (PT1521). Une synthèse en 72 h à 80°C donne un monolithe de phase LTA.

Tableau V.6. Pourcentage de phase FAU obtenue en fonction du temps de synthèse pour la composition molaire de 1 SiO_2 :1.28 $NaAlO_2$: 1.02 NaOH : 32 H_2O.

Synthèse	Temps (h)	%FAU	%LTA
PT1546	4	0	100
PT1547	7	0	100
PT1532	20	50	50
PT1521	60	30	70
PT1544	72	0	100

% : rapport entre les intensités relatives

Ces expériences montrent que la synthèse de la FAU et favorisée à des températures basses (80°C) et dépend fortement du temps de traitement. La disparition de la phase FAU à des temps de synthèses plus longs (PT1521), suggère une métastabilité de la phase FAU. Cependant, la phase FAU n'est pas décrite dans la littérature comme étant une phase thermodynamiquement moins stable que la phase LTA. De plus, la transition de la phase FAU en LTA n'a jamais été observée. Il semble que pendant la synthèse la région de croissance de la phase FAU est traversée, mais que la majorité de la synthèse s'effectue dans la région de

croissance de la phase LTA. Il faudrait certainement une étude plus approfondite pour comprendre la disparition de la phase FAU à des temps de traitement au-delà de 60 h à 80°C.

Les images MEB montrent une macroporosité plus désordonnée que pour le monolithe initial avec les parois formées de sphères agglomérées de façon à reproduire la morphologie des monolithes parents (figure V.31a). Un agrandissement montre que ces sphères sont constituées de domaines plus petits qui ressemblent à des plaquettes cristallines superposées (figure V.31b).

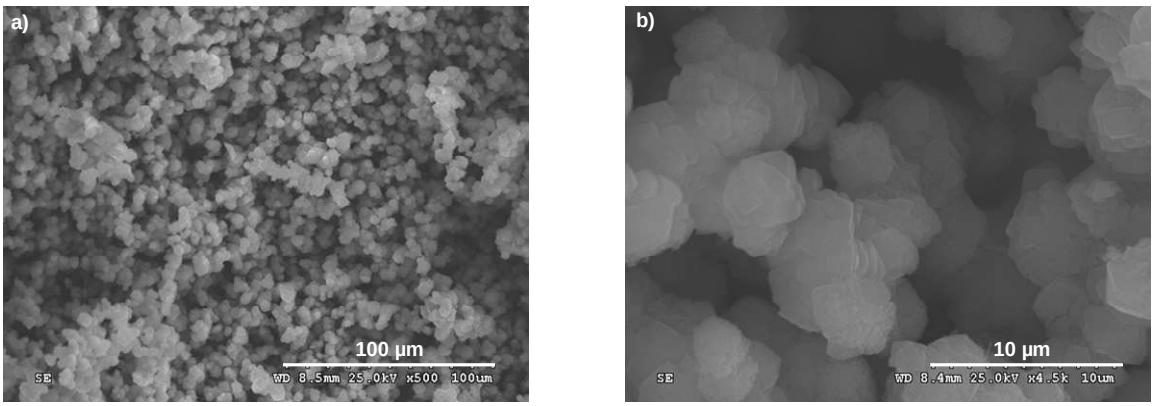


Figure V.31. Images MEB de l'échantillon PT1521 (30%FAU, 70% LTA) à 60 h.

Les monolithes avec des taux importants de phase FAU (PT1532 et PT1521) se sont fissurés pendant le traitement. Par conséquent, leur utilisation en tant que microréacteur pour des applications en continu ne peut pas être assurée. Des études sur la composition de la synthèse pseudomorphique, la température et le temps de traitement sont donc à poursuivre pour l'obtention de monolithes FAU.

V.5 Conclusion pour la transformation pseudomorphique de monolithes siliciques en monolithes zéolithiques

Le but de ce chapitre a été de trouver des moyens pour obtenir des monolithes à base de zéolithes en partant de monolithes siliciques. Nous avons pu obtenir des monolithes de plusieurs phases zéolithiques tels que la ZSM-5, SOD, LTA et LTA/FAU. Les synthèses élaborées nous ont permis d'obtenir des monolithes macroporeux stables pour les phases SOD et LTA avec des macropores bien définis. Nous avons répété ces synthèses (PT1468 et PT1490) afin de démontrer leur reproductibilité avec un protocole bien défini pour l'obtention

de monolithes macroporeux à base de SOD et LTA, respectivement. Les monolithes ainsi obtenus (SOD-MonoSil et LTA-MonoSil), seront ensuite utilisés pour des applications catalytiques sous flux et pour l'échange dynamique de cations.

Les voies entamées pour la synthèse de monolithes à base de ZSM-5 et de FAU n'ont pas permis l'obtention de phases pures et/ou de monolithes stables. La vitesse de la dissolution de la silice n'a pas pu être ajustée à la vitesse de la cristallisation de la zéolithe. Pour la ZSM-5, la dissolution de la silice a été trop rapide dû à un manque d'aluminium et pour la FAU, la dissolution rapide de la silice est due à la plus forte basicité. Des ajustements sont encore nécessaires pour ces zéolithes. La présence de fissures dans ces monolithes ne permet pas leur utilisation en tant que microréacteurs, car ces fissures présentent des volumes morts qui dans une utilisation en flux forment de zones de stagnation et des points chauds qui provoquent une augmentation de la perte de charge.

Les synthèses de zéolithes selon la voie de transformation pseudomorphique sont possibles pour les phases zéolithiques avec une vitesse de cristallisation rapide. Une autre zéolithe qui se forme à des temps de synthèse relativement courte est la mordenite, sur laquelle ce principe sera appliqué.

V.6 Tests Catalytiques : la réaction de Knoevenagel

Une réaction très importante en chimie organique est la réaction de Knoevenagel. Celle-ci a été découverte par Emile Knoevenagel [251], d'où le nom de la réaction. Il s'agit d'un cas particulier de la réaction d'aldolisation, où des aldéhydes ou des cétones réagissent avec une molécule possédant une liaison C-H à caractère acide sous catalyse basique. C'est une stratégie très efficace pour la formation de liaisons C-C [252] et qui représente une réaction clef dans la synthèse de plusieurs molécules pharmaceutiques, comme par exemple pour la préparation de lumefantrine utilisée dans le traitement anti-malaria [253], ou de coumarine qui est un précurseur important pour la synthèse d'anticoagulants [254].

V.6.1 Protocole de la réaction de Knoevenagel

Pour la réaction de Knoevenagel, une solution composée de 4-isopropylbenzaldéhyde (4.74 g, 32 mmol, Aldrich 99%) et d'éthyl cynoacétate (3.07 g, 27.2 mmol, Aldrich, 99%) est préparée dans du DMSO (40 mL). Le standard interne qui permet de suivre la conversion de l'éthyl cyanoacétate est le dodécane (0.68 mL, 0.1 M). Pour la réaction catalytique, le monolithe zéolithique échangé avec K^+ (selon le protocole V.3.3) et gainé (0.65 cm, 100 mg), est d'abord activé sous vide à 150°C pendant 4 h dans un tube schlenk et est ensuite positionné dans le montage décrit en section II.2.2. La solution des réactifs est passée avec des débits entre 0.01 et 0.5 mL min^{-1} à travers le monolithe. La température de la boîte thermostatée est réglée à 80°C. Des fractions de produits sont collectées dans le temps et analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Pour les réactions effectuées avec des réacteurs à lit fixe, les colonnes en Inox (0.4 cm diamètre, 5 cm long) sont remplies avec une fraction broyée et tamisée (50 – 100 µm) du monolithe (100 mg). Le tube en Inox rempli avec la poudre est activé à 150°C pendant 4 h dans un tube schlenk. Le réacteur est ensuite positionné dans le montage pour la catalyse sous flux (voir section II.2.2).

Les réactions en batch sont réalisées dans un ballon (100 mL) mis dans un bain d'huile à 80°C en agitant avec un barreau aimanté à 1000 rpm. Les mêmes conditions de synthèse sont utilisées comme pour les réactions sous flux (100 mg de catalyseur broyé).

V.6.2 Réaction de Knoevenagel sur catalyseurs SOD-MonoSil et LTA-MonoSil

Les monolithes macroporeux obtenus de phases SOD et LTA (SOD-MonoSil et LTA-MonoSil) ont été transformés en catalyseurs basiques en échangeant les cations Na^+ des monolithes par des cations de potassium (K-SOD-MonoSil et K-LTA-MonoSil). Les monolithes macroporeux K-SOD-MonoSil et K-LTA-MonoSil ont été utilisés dans la réaction de Knoevenagel entre le 4-iospropylbenzaldéhyde et l'éthyl cyanoacétate pour produire l'éthyl ester 2-cyano-3-(4-isopropyl-phenyl)-acriylique (figure V.32) en flux selon le protocole V.6.1.

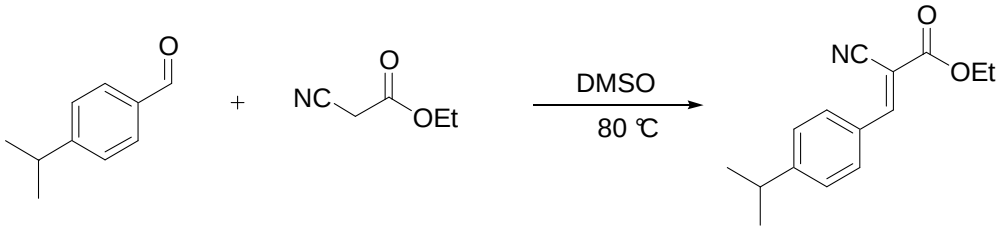


Figure V.32. Schéma de la réaction du 4-isopropylbenzaldéhyde et de l'éthyl cyanoacétate en éthyl ester 2-cyano-3-(4-isopropyl-phényl)-acrylique.

Le monolithe K-SOD-MonoSil (PT1468) a été testé de trois façons différentes pour évaluer son efficacité. Le K-SOD-MonoSil gainé (gainé selon protocole II.2.1), a été testé sous flux. Une fraction broyée et tamisée (50-100 µm) de SOD-MonoSil a servi à remplir une colonne (colonne lit fixe) et a été utilisée en flux. Ce réacteur sera nommé K-SOD-Lit fixe. Les méthodes de catalyse en flux ont ensuite été comparées avec une expérience en statique (batch) mise en œuvre en utilisant une fraction broyée et tamisée (50-100 µm) du K-SOD-MonoSil.

Pour les réactions sous flux, les deux types de réacteurs (K-SOD-MonoSil et K-SOD-Lit fixe) ont été alimentés avec des débits variables entre 0.02 et 0.2 mL min^{-1} qui correspondent à des temps de contact entre 5 et 0.5 min, respectivement (calculé en prenant un volume macroporeux de 1 mL g^{-1} pour une quantité de 0.1 g de SOD-MonoSil utilisée).

Une solution du mélange réactionnel a été passée à travers le SOD-MonoSil à des temps de contact de 2 et de 5 min pour une durée totale de 25 h. La conversion (et aussi la productivité) restent constantes pendant toute la durée de l'expérience (figure V.33). Ce résultat démontre la stabilité chimique et mécanique du K-SOD-MonoSil.

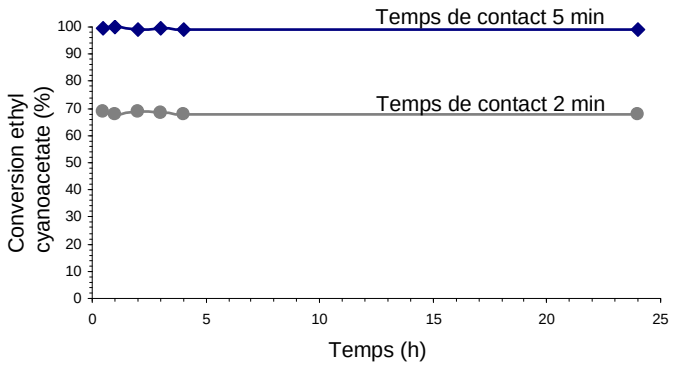


Figure V.33. Conversion de l'éthyl cyanoacétate en fonction du temps pour des temps de contact de 2 et 5 min.

Pour des temps de contact courts (0.5 et 1 min), la conversion de l'éthyl cyanoacétate est quasiment la même pour le K-SOD-MonoSil et le K-SOD-Lit fixe (5 et 22 %). Pour des temps de contact plus élevés, le K-SOD-MonoSil convertit deux fois plus de réactifs que le réacteur K-SOD-Lit fixe. Pour un temps de contact de 5 min, la conversion avec le réacteur K-SOD-MonoSil est de 99%, alors que la conversion dans le réacteur K-SOD-Lit fixe est de 66% (figure V.34a). Cela peut être expliqué par un meilleur transfert de masse dans les monolithes dû à l'homogénéité du système macroporeux interconnecté. En auto-diffusion (sans flux), un réseau homogène a une plus grande diffusion qu'un réseau inhomogène présentant des cavités.

Les productivités de la réaction sont exprimées en mmol de molécules converties par gramme de catalyseur et par minute (voir section IV.1.2.1). Le maximum de productivité pour le réacteur K-SOD-Lit fixe est obtenu à des temps de contact de 1 min et est de 0.14 mmol g^{-1} min^{-1} (figure V.34b). Le maximum de productivité pour le réacteur K-SOD-MonoSil est atteint à un temps de contact de 2 min avec une valeur de 0.23 mmol g^{-1} min^{-1} (figure V.34b). Cela correspond à des productions de 564 et 343 kg de produit par kg de catalyseur et par semaine pour le K-SOD-MonoSil et K-SOD-Lit fixe, respectivement. La productivité diminue ensuite pour des temps de contact plus longs. Un compromis entre productivité et conversion doit être trouvé. Il est possible d'obtenir un produit pur en utilisant des temps de contact longs (> 5 min) ce qui implique seulement l'évaporation du solvant et élimine donc une étape de purification.

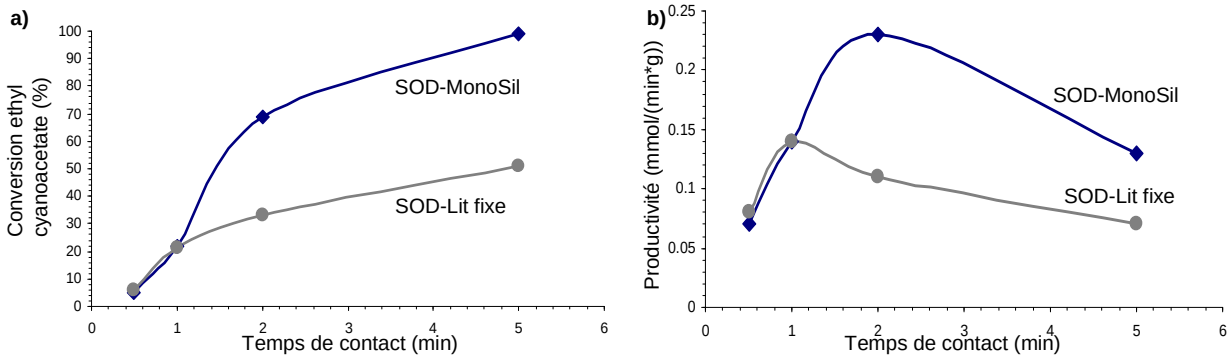


Figure V.34. Conversion d'éthyl cyanoacétate (après 24 h) en fonction du temps de contact (a) et productivité de la réaction en fonction du temps de contact (b) pour la réaction de Knoevenagel entre le 4-isopropylbenzaldéhyde et l'éthyl cyanoacétate pour les réacteurs SOD-MonoSil et SOD-Lit fix.

La réaction de Knoevenagel a aussi été effectuée dans le réacteur batch avec une fraction broyée et tamisée (125 -50 µm) du SOD-MonoSil (PT1468). La conversion de la réaction augmente progressivement avec le temps (figure V.35a). Cependant, la productivité de la réaction diminue dans le temps et pour une conversion de 100% des valeurs de productivités de 0.12 mmol min^{-1} g^{-1} sont obtenues (figure V.35b).

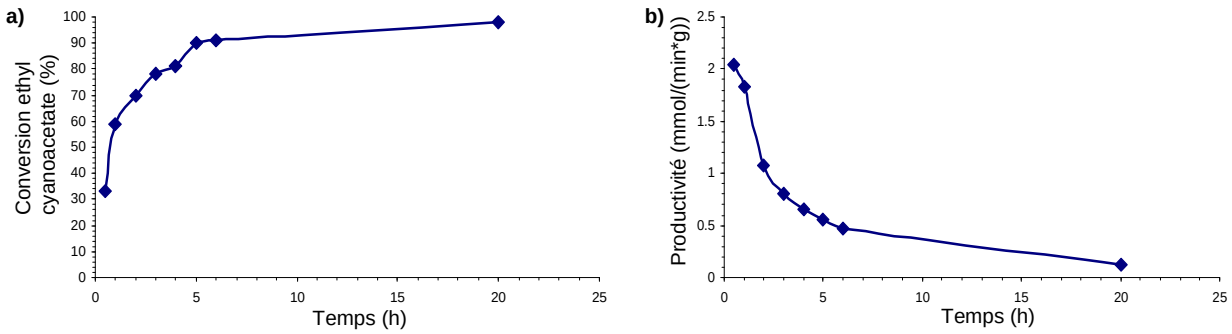


Figure V.35. Conversion en réacteur batch de l'éthyl cyanoacétate en fonction du temps (a) et productivité en fonction du temps (b) pour la réaction de Knoevenagel entre le 4-isopropylbenzaldéhyde et l'éthyl cyanoacétate.

La comparaison en termes de productivité entre les réacteurs dynamiques et le réacteur batch est seulement possible à des taux de conversion comparables. Pour la réaction dans le SOD-MonoSil, nous obtenons une conversion de 69% pour un temps de contact de 2 min. Pour le réacteur SOD-Lit fixe, la conversion maximale observée dans nos conditions est de 51% (temps de contact 5 min). Pour le réacteur batch une conversion de 70% est obtenue après un temps de réaction de 2 h. Les productivités respectives pour ces trois expériences sont donc de 0.23, 0.11 et 1.08 mmol min^{-1} g^{-1}, pour les réacteurs MonoSil, lit fixe et batch, respectivement. Ces résultats illustrent que l'utilisation du catalyseur sous forme de réacteur monolithique permet une productivité sur du long terme deux fois plus efficace qu'un catalyseur sous forme de poudre dans un réacteur lit fixe. La productivité dans le réacteur batch est quatre fois plus élevée que celle obtenue pour le SOD-MonoSil. Néanmoins, elle n'est donnée qu'à des temps indicatifs car elle ne comporte pas une productivité à long terme. L'importance d'effectuer la réaction en flux est évidente, car pour des conversions de 100% (temps de contact 5 min) seule l'évaporation du solvant est nécessaire pour obtenir le produit pur et en une semaine 564 kg de produits par kg de catalyseur peuvent être obtenus.

V.6.3 Conclusion sur les monolithes zéolithiques pour la réaction de Knoevenagel

L'utilisation de la sodalite en tant que catalyseur trouve une application restreinte car les pores de celle-ci sont trop petits pour le passage de molécules organiques (taille de pores entre 0.22 et 0.28 nm) [255]. Cependant, la sodalite a été suggérée pour des combustions de matières carbonées [256]. Shanbagh et al. ont réussi a développer de la mésoporosité dans la SOD et ainsi augmentée la surface de contact et ils ont démontré l'efficacité d'une telle sodalite mésoporeuse (180 m^2 g^{-1}) pour plusieurs réactions organiques stipulant que cette sodalite montre des basicités, des activités et des stabilités plus élevées que des catalyseurs de type CsNaX (X = cation alcalino-terreux) et K-Al-MCM-41 [257]. En comparant les résultats obtenus par Shanbagh et al., avec nos résultats obtenus avec le K-SOD-MonoSil (surface spécifique de 12 m^2 g^{-1}), la productivité ramenée par m^2 est deux fois plus grande pour le K-SOD-MonoSil.

Il est ainsi évident que le SOD-MonoSil comporte non seulement l'avantage de faciliter la mise en œuvre des réactions permettant une automatisation de procédés catalytiques, mais montre également une efficacité plus élevée si on le compare avec des matériaux décrits dans la littérature [257].

La réaction de Knoevenagel a aussi été effectuée avec le K-LTA-MonoSil, qui montre des conversions et des productivités comparables à celles obtenus pour le K-SOD-MonoSil. Cela peut s'expliquer par le fait que les cavités dans la LTA (4.1 Å) sont trop petites pour la diffusion des réactifs et des produits. De ce fait la même surface externe que pour le K-SOD-MonoSil est accessible par les réactifs, ce qui mène à une conversion similaire.

V.7 Echanges ioniques dans la LTA

Les zéolithes avec un rapport Si/Al d'environ 1, comme par exemple, la LTA ou la LSX trouvent des applications en tant qu'échangeurs d'ions grâce à leurs capacités d'échange élevées. Ces zéolithes possèdent une densité élevée de sites ioniques échangeables et un grand nombre de molécules d'eau [258]. Ces propriétés sont importantes pour un échange d'ions efficace. C'est pour cette raison que l'utilisation de la LTA en tant qu'échangeur ionique trouve une application de choix dans les lessives.

La zéolite A (LTA) a aussi été proposée pour des applications de décontamination d'effluents radioactifs [259]. D'après la littérature, la zéolithe A est utilisée soit en mode batch [260, 261], soit sous forme de grains de quelques micromètres (5 µm) pour un procédé en colonne [262], soit sous forme de billes par l'adjonction d'un liant [263]. Cependant la mise en forme de ces grains en colonne amène à une perte de charge très élevée, ce qui limite l'utilisation de la LTA en tant qu'échangeur ionique en continu.

V.7.1 L'échange ionique avec le LTA monolithe en batch et en continu

Le monolithe silicique macroporeux transformé en phase LTA (LTA-MonoSil, PT1490 voir section V.3.5) a été échangé avec plusieurs cations tels que Ca^{2+}, K^{+} et Ni^{2+} selon le protocole V.3.3.

Comme nous l'avons déjà décrit dans la partie V.3.5.2, l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote de l'échantillon issu de la synthèse PT1490 montre un profil de type III (macroporeux), qui n'est pas caractéristique d'un matériau microporeux, à cause des cations Na^{+} qui bouchent les pores et ne permettent pas l'adsorption d'azote dans les micropores de la zéolithe. L'échange avec des cations bivalents (Ca^{2+}, Sr^{2+}) rend l'adsorption d'azote dans les micropores possible. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'en échangeant deux cations monovalents par un cation bivalent, la moitié des cations sont nécessaires pour compenser la charge négative du squelette zéolithique, ce qui permet l'adsorption d'azote.

Les échanges ioniques discutés dans cette partie ont été effectués à 80°C. L'échange en batch a été comparé avec l'échange en continu en utilisant le LTA-MonoSil.

Pour l'échange en batch, le LTA-MonoSil a été broyé et tamisé (50 – 100 µm) et les expériences ont été mises en œuvre selon le protocole V.3.3. La figure V.36 montre les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues après les échanges en batch avec des solutions (0.5 M) de $CaCl_2$, de $Ni(NO_3)_2$ et de KCl. L'échange avec $CaCl_2$ a été effectué pendant deux durées différentes. Pour un échange de 6 h (3 x 2 h), un volume microporeux de 0.15 mL g^{-1} a été obtenu, alors qu'un volume microporeux de 0.26 mL g^{-1} est attendu pour une phase LTA pure, ce qui laisse supposer que le monolithe LTA contient 58% en masse de phase LTA. Quand la durée d'échange est augmentée à 3 jours (3 x 24 h), un volume microporeux de 0.16 mL g^{-1} est obtenu (61% LTA). Ce résultat indique qu'à une température de 80°C un échange de 3 x 2 h donne le même taux d'échange qu'un échange de 3 x 24 h.

Cependant, les isothermes ont été effectuées après un dégazage des LTA-MonoSil à 250°C pendant 8 h sous vide primaire. Depuis cette étude, nous avons appris qu'un dégazage à 350°C pouvait être nécessaire pour éliminer toute l'eau des pores et libérer toute la porosité. Une étude complémentaire de la LTA serait à faire en fonction de la température d'activation pour vérifier ce point.

L'échange avec le nickel est moins efficace qu'avec le calcium et un volume microporeux de 0.03 mL g^{-1} est obtenu. L'échange avec KCl (cation monovalent) ne permet pas de libérer la porosité de la LTA (figure V.36).

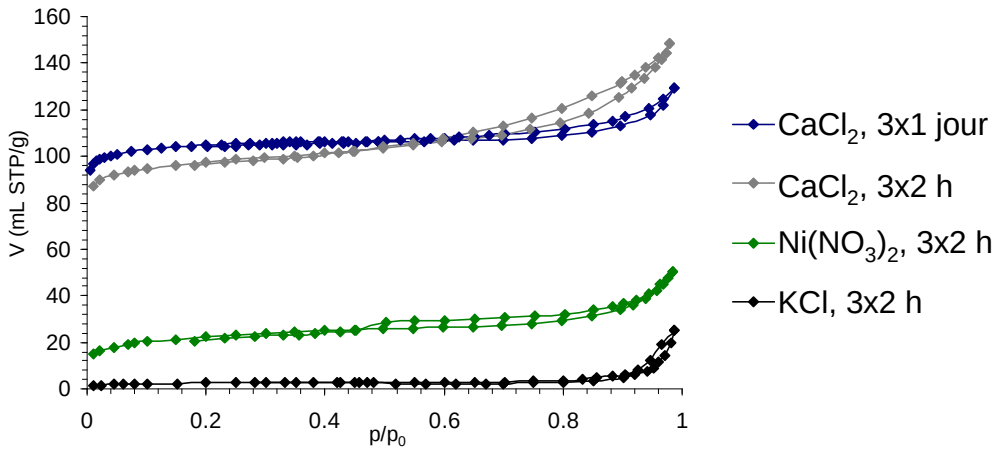


Figure V.36. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K pour les échantillons LTA-MonoSil échangés avec du $CaCl_2$, du $Ni(NO_3)_2$ et du KCl. L'échange est effectué en batch selon le protocole V.3.3. Les échantillons sont activés à 250°C pendant 8 h sous vide primaire avant l'analyse.

Les échanges ioniques ont aussi été effectués en continu en utilisant le monolithe LTA-MonoSil gainé et en faisant passer des solutions de $CaCl_2$ et de $Ni(NO_3)_2$ (0.5 M), à 0.5 mL min^{-1} (voir protocole V.3.3). La figure V.37 montre les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les monolithes LTA échangés par des cations Ca^{2+} et Ni^{2+} en continu.

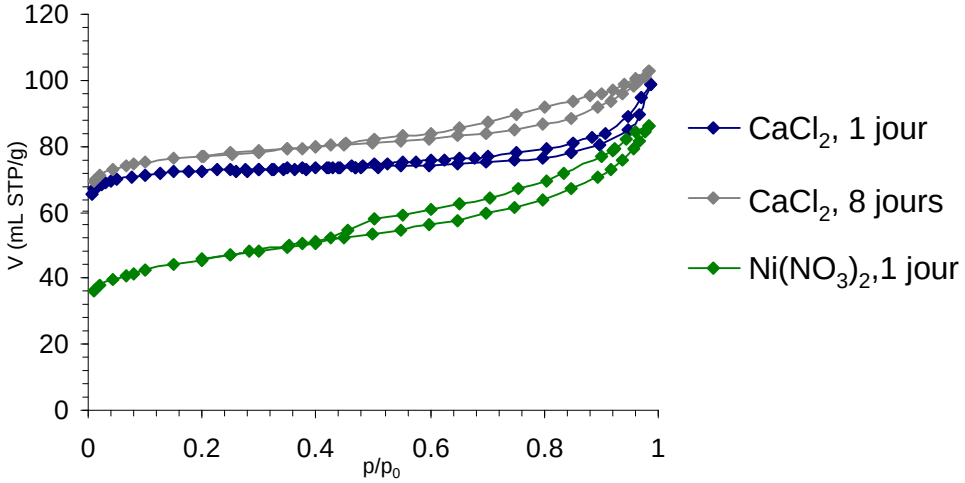


Figure V.37. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des échantillons LTA-MonoSil échangés en continu avec $CaCl_2$ et $Ni(NO_3)_2$. Les échanges sont effectués en continu selon le protocole V.3.3. Les échantillons sont activés à 250°C pendant 8 h sous vide primaire avant l'analyse.

L'activation des échantillons LTA monolithes échangés ayant été réalisée dans les mêmes conditions avant de faire les isothermes d'adsorption/désorption d'azote, on peut donc comparer l'efficacité des échanges cationiques effectués en batch et en continu.

L'échange avec $CaCl_2$ en continu après 1 jour et 8 jours donne des volumes microporeux de 0.11 et 0.12 mL g^{-1}, respectivement. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour l'échange en batch (0.16 mL g^{-1}). Pour l'échange avec $Ni(NO_3)_2$, un volume microporeux de 0.07 mL g^{-1} est obtenu montrant que l'échange a été deux fois plus efficace en continu qu'en batch pour Ni^{2+}.

Nous constatons une différence importante dans le volume microporeux obtenu entre l'échange en batch et en continu. L'échange en continu augmente la capacité d'échange pour le Ni^{2+} mais la diminue pour le Ca^{2+}. Il semble que les équilibres d'échange ne soient pas les mêmes pour les deux modes d'échange et qu'ils dépendent fortement de la nature du cation à échanger. Une explication à ce phénomène peut provenir de problèmes de diffusion externe et donc que les couches limites autour des grains en batch et du squelette en continu (à 0.5 mL min^{-1}) ne soient pas de la même épaisseur. Une étude en fonction de la taille du monolithe et du débit devrait être entreprise pour vérifier les problèmes de diffusion externe comme pour l'étude sur la catalyse (voir section IV.3.4.2).

V.7.2 Décontamination d'effluents radioactifs par la LTA

L'industrie nucléaire produit plusieurs types d'effluents radioactifs provenant des eaux de refroidissement primaire des réacteurs nucléaires et des effluents divers qui entrent en contact avec des radio-isotopes. On peut citer comme exemple d'effluents radioactifs : les effluents liés au procédé de retraitement du combustible, les concentrats d'évaporation, les effluents des piscines d'entreposage des combustibles usés, les effluents provenant du rinçage des installations, des laboratoires de contrôle, des sanitaires des zones contrôlées.

Ces effluents ne peuvent pas être rejetés directement dans l'environnement et doivent être traités, d'une part parce qu'il n'est pas envisageable d'envoyer des liquides en stockage et d'autre part parce qu'il est nécessaire de diminuer considérablement les volumes de déchets. Ainsi lorsque leur niveau d'activité radioactive le justifie, ces effluents liquides subissent des traitements physico-chimiques dans les stations de traitements des effluents pour leur décontamination. Il s'agit d'extraire la radioactivité de l'effluent liquide puis de la piéger sous forme de déchets solides compatibles avec les procédés de conditionnement.

En collaboration avec le CEA de Marcoule (thèse Aurélie Merceille (2008-2011), sous la direction d'Agnès Grandjean), le monolithe macroporeux LTA (LTA-MonoSil (PT1490)) a été testé pour la décontamination d'eaux radioactives. Dans un premier temps, la capacité d'échange du monolithe LTA à température ambiante a été testée avec une solution de nitrate de strontium tamponné par l'acétate de sodium. En effet, lors de l'étape de traitement, le strontium 90 est spécialement ciblé car il est abondant dans les effluents liquides et sa période d'environ 30 ans et ces propriétés physico-chimiques proche du calcium le rendent particulièrement radiotoxique pour l'homme. Avant de présenter les résultats sur le LTA monolithe, nous allons d'abord décrire les résultats obtenus avec une LTA pure synthétisée par Aurélie Merceille sous forme de poudre selon le protocole d'Abd El Rahman et al. [256], donnant lieu à des cristaux cubiques de 5 µm. Cette LTA sera nommé LTA* et LTA*2.

V.7.3 Capacité d'échange de la LTA

La capacité d'échange théorique (*CEC*) d'une zéolithe correspond au nombre des sites échangeables et peut être calculée à partir de sa formule chimique et de sa masse molaire. Pour la LTA, la formule chimique est $Na_{0.9}AlSi_{0.9}O_{3.8}\cdot 2\ H_2O$ et masse molaire est de 170 g mol^{-1}. La capacité d'échange maximale théorique est donc :

$$CEC = \text{sites échangeables/masse molaire}$$

La capacité de la LTA d'échange cationique de la LTA* est de 5.3 méq g^{-1}. Cette zéolithe peut donc être échangée théoriquement avec 2.6 mmol g^{-1} de cations bivalents tel que le strontium.

V.7.4 Echanges en batch en utilisant la LTA* et LTA*2

V.7.4.1 Protocole d'échange de Na-LTA avec du nitrate de strontium

Pour les échanges en batch, 13 mg de LTA ont été mis en contact avec 20 mL d'une solution contenant 4.5 mmol L^{-1} de $Sr(NO_2)_3$ (Merck, qualité pour analyse, pureté > 99%) et 1 mmol L^{-1} de CH_3COONa (Merck, qualité pour analyse, pureté > 99%). L'acétate de sodium est utilisé comme sel de fond ainsi que comme tampon (pH~8,9). Puisque la majorité des effluents des centres nucléaires contiennent du sodium nous l'utiliserons en tant que sel de fond pour toutes les expériences. L'agitation du mélange se fait grâce à un agitateur à plateau (figure V.38) et les expériences ont été effectuées à température ambiante. Des prélèvements sont effectués à différents temps et analysés par chromatographie ionique.

Figure V.38. Agitateur à plateau utilisé pour l'échange ionique en batch.

Différents études ont été entreprises pour caractériser ces échantillons. D'abord une isotherme d'échange a été tracée en utilisant différents concentrations en strontium pour une durée d'échange de 24 h, supposé être le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Puis, l'échange cationique a été suivi dans le temps avec une solution 3.4 mmol L^{-1} de $Sr(NO_2)_3$ ce qui correspond à un excès de 5.2 mmol g^{-1} soit le double de la capacité d'échange théorique de la LTA.

V.7.4.2 La capacité d'échange de la LTA à l'équilibre

Pour déterminer la capacité d'échange (*Q*) de la LTA* des expériences ont été effectués dans lesquelles nous avons mélangé 13 mg de LTA* et 20 mL de solutions de $Sr(NO_3)_2$ (avec des concentrations initiales de C_0 de 10 à 423 mg L^{-1} en $Sr(NO_3)_2$) et nous avons suivi la capacité d'échange *Q* de Sr^{2+} échangé par la LTA* en fonction de la concentration de Sr^{2+} détectée dans la solution après 24 h d'échange à pH 8,9 et température ambiante (figure V.39).

La capacité d'échange (*Q*) est définie comme :

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \qquad \textbf{(Equation V.1)}$$

avec : - C_t : Concentration en strontium à l'instant t en solution

- C_0 : Concentration initial de strontium en solution
- V : Volume de solution
- m : Masse de la zéolithe

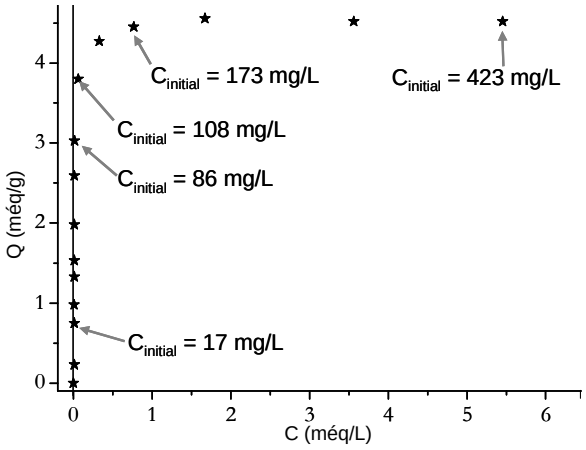


Figure V.39. Isotherme de sorption de LTA* après 24 h d'échange pour les concentrations initiales de 10 à 423 mg L^{-1} correspondant à des capacités d'échange de 0.10 à 7.4 mmol g^{-1} de strontium.

L'isotherme d'échange de la LAT* montre que jusqu'à une concentration initiale en Sr^{2+} de 86 mg L^{-1}, la totalité de Sr^{2+} est piégé dans la LTA*. Cette valeur correspond à une capacité d'échange de 3 méq de Sr^{2+} par gramme de LTA*, soit 1.5 mmol g^{-1} alors que la *CEC* est de 2.6 mmol g^{-1}. La capacité d'échange maximale est obtenue pour des concentrations supérieures en Sr^{2+} de 173 mg L^{-1} où un plateau est atteint, qui correspond à une capacité d'échange de 4.7 méq g^{-1} soit 2.35 mmol g^{-1}. Il est à noter que les échanges effectués à des concentrations supérieurs à 86 mg L^{-1} ne sont pas complets, c'est-à-dire qu'une quantité de Sr^{2+} reste toujours en équilibre avec la solution. La valeur maximale obtenue pour LTA* est inferieure à la capacité d'échange théorique de 5.3 méq g^{-1} (calculé en section V.7.3). Cela s'explique soit parce que la valeur de la capacité d'échange maximale a été surévaluée, soit parce que certains sites d'échange ne sont pas accessibles.

La capacité maximale d'échange peut varier d'une synthèse à une autre en fonction des conditions de synthèse de la zéolithe où des conditions expérimentales d'échange, il est donc nécessaire de la vérifier à chaque nouvelle synthèse.

V.7.4.3 Cinétique d'échange de Sr^{2+} dans la LTA

Pour suivre l'échange dans le temps de la LTA* avec le Sr^{2+}, 20 mL d'une solution de $Sr(NO_3)_2$ d'une concentration de 300 mg L^{-1} (3.4 mmol L^{-1}) et 1 mmol L^{-1} de NaAc a été mis

au contact avec 13 mg LTA* à température ambiante. Différents prélèvements ont été effectués au cours du temps. La figure V.40 montre la cinétique de sorption du strontium. L'échange est moyennement rapide pendant 12 h puis atteint une capacité d'échange de 4.4 méq g^{-1}, soit 94% de la capacité d'échange maximale qui est atteinte après 24 h d'échange (4.7 méq g^{-1}).

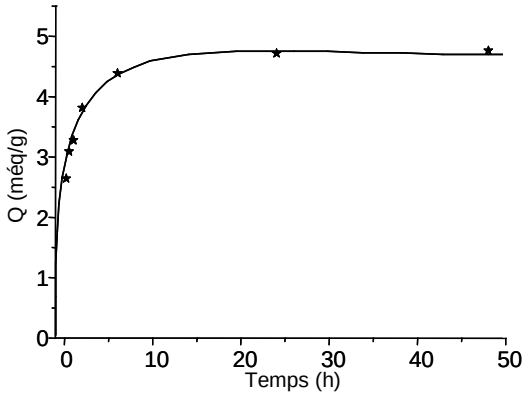


Figure V.40. Capacité d'échange de la LTA* en fonction du temps avec 20 mL d'une solution de 300 mg L^{-1} de $Sr(NO_3)_2$ et 13 mg LTA à pH 8 et température ambiante.

V.7.4.4 Etude cinétique sur l'échange de Sr^{2+} dans la LTA*2

La courbe cinétique (figure V. 40) a été analysée d'un point de vue cinétique en traçant *t/Q* en fonction de *t*. La courbe obtenue (figure V.41) montre une droite, ce qui signifie que l'échange du Sr^{2+} dans la LTA*2 suit une cinétique de second ordre :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_0 \cdot Q_{\max}^2} + \frac{1}{Q_{\max}} t \qquad \textbf{(Equation V.2)}$$

avec : - t : temps

- Q_t : la quantité d'échange dans le solide au temps t
- Q_{max} : la quantité maximale d'échange dans le solide
- k_0 : vitesse initiale d'échange

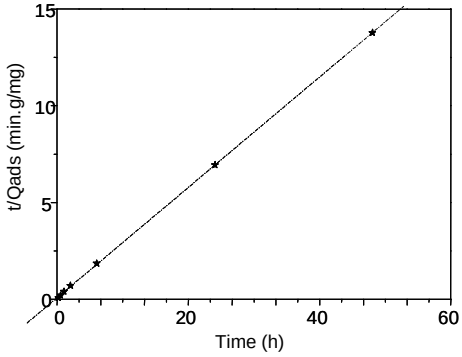


Figure V.41. Modèle cinétique : évolution de *t/Q* en fonction du temps pour la LTA*2.

Cette linéarité indique que le Sr^{2+} est chimisorbé dans la LTA* et non physisorbé. A partir de cette courbe, nous pouvons déterminer précisément la quantité maximale de Sr^{2+} échangé (l'inverse de la pente) et la vitesse initiale de sorption (k_0). Nous obtenons ainsi une valeur de 5.37 méq g^{-1} pour la capacité d'échange maximale (Q_{max}) et une valeur de 13.1 mg g^{-1} min^{-1} pour la vitesse initiale de sorption (l'inverse de l'ordonnée à l'origine). Il est à noter que cette étude a été effectuée avec la LTA*2 qui a une capacité d'échange légèrement plus élevée que la LTA*.

V.7.4.5 Etude de la diffusion sur l'échange de Sr^{2+} dans la LTA

La diffusion pour l'échange au Sr^{2+} dans la LTA a été étudiée en utilisant le modèle suivant :

$$Q = k\sqrt{t} + c \qquad \textbf{(Equation V.3)}$$

En traçant la capacité d'échange (Q) en fonction de la racine carré du temps ($t^{1/2}$) (figure V.42) deux portions de droites sont obtenues. Ces droites indiquent que l'échange ionique est contrôlé par deux étapes limitantes, la diffusion externe et la diffusion interparticulaire.

La pente de la première droite (entre 0 et 2 $h^{1/2}$) est en relation avec la diffusion interne. Dans la théorie, il a été montré que cette diffusion interne dépend de la concentration des cations, de la charge des ions, de la taille des cations et de la nature des anions.

La valeur de l'ordonnée à l'origine de cette droite donne une indication sur l'épaisseur de la couche limite autour des grains de zéolithe (diffusion externe). Plus cette valeur se rapproche de zéro, plus la couche limite est fine et plus les cations pourront la franchir facilement.

La deuxième droite (entre 2 et 10 $h^{1/2}$) est reliée à la diffusion interparticulaire. Plus la pente de cette droite est importante, plus la diffusion interparticulaire contrôle l'échange. Nous pouvons ainsi déduire que pour la LTA pure, qui contient des grains d'environ 5 µm, la diffusion interne contrôle majoritairement la vitesse de l'échange, la diffusion interparticulaire ne semble pas être très importante, car la pente de la deuxième droite est proche de zéro.

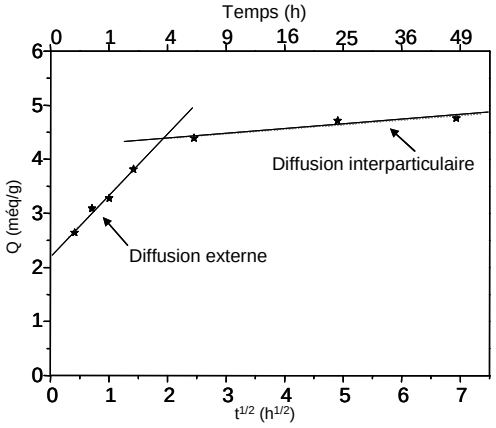


Figure V.42. Capacité d'échange en fonction de la racine carré du temps. Les points peuvent être fittés avec deux droites. De l'une nous pouvons déduire la diffusion externe, de l'autre la diffusion interparticulaire. L'échange est effectué avec 13 mg de LTA* et avec une solution d'une concentration initiale de $Sr(NO_2)_3$ de 4.5 mmol L^{-1} et de NaAc de 1 mmol L^{-1} comme sel de fond.

V.7.4.6 Stabilité de la LTA en fonction du pH

Des essais d'échange à différents pH ont permis de montrer que la capacité d'échange ionique de la LTA est élevée (> 4 méq g^{-1}) pour une gamme de pH variant de 6 à 12 (figure V.43). La LTA* est donc compatible avec les pH des solutions d'effluents. Pour des pH inférieurs à 5 et supérieurs à 12.5, la LTA se dégrade et perd sa structure.

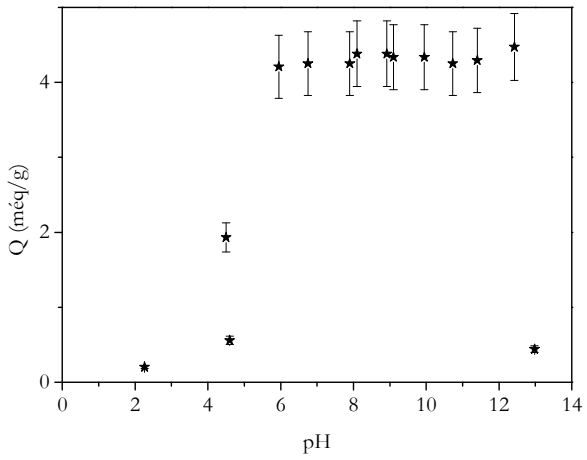


Figure V.43. Capacité d'échange de la LTA* en fonction du pH. Conditions : 20 mL de solution $Sr(NO_3)_2$ (4.5 mmol L^{-1}) et NaAc (1 mmol L^{-1}), 10 mg LTA, 25°C.

V.7.5 Echange de Sr^{2+} dans le monolithe LTA

Nous avons effectué les échanges ioniques avec Sr^{2+} en utilisant le LTA-MonoSil. Dans un premier temps nous avons effectué les expériences en utilisant une fraction broyée et tamisée (50-100 µm) de LTA-MonoSil en batch afin de déterminer la cinétique de l'échange ainsi que les facteurs limitants la diffusion existants sur ce matériau. Cette partie effectuée en batch a été comparée avec l'échange sur la LTA* pure utilisée dans les sections V.7.4.1 à V.7.4.6.

V.7.5.1 Cinétique d'échange du monolithe LTA

Pour l'échange ionique, 13 mg de LTA* ou de LTA monolithe broyé ont été mis au contact d'une solution de 4.5 mmol L^{-1} de $Sr(NO_2)_3$ et 1 mmol L^{-1} en NaAc comme sel de fond. Des prélèvements sont effectués à différents temps et analysés par chromatographie ionique.

Les quantités de strontium (en méq L^{-1}) et de sodium en (méq L^{-1}) dans la solution ont été suivies en fonction du temps (figure V.44).

L'échange avec la LTA* (figure V.44a) est rapide est complet après 12 h. Par contre l'échange avec LTA-MonoSil est rapide pour les 12 premières heures et 1.3 méq L^{-1} sont échangés, mais, l'échange complet pour le LTA-MonoSil n'est atteint qu'après 4 jours. La quantité de strontium et de sodium totale dans la solution reste constante au cours du temps, montrant l'exactitude de cette étude et l'échange simultané de deux Na^{+} per un Sr^{2+}.

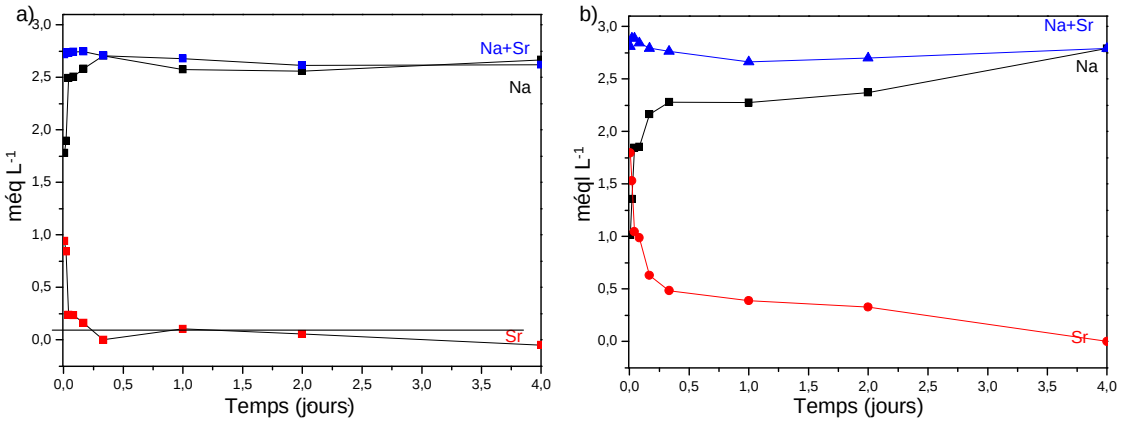


Figure V.44. Quantités de strontium et sodium détectées en fonction du temps pour LTA* (a) et LTA-MonoSil (b).

V.7.5.2 Etude cinétique sur le monolithe LTA

Comme nous l'avons vu dans la section V.7.4.4 l'échange de Sr^{2+} dans la LTA suit une cinétique de second ordre (équation V.2). A partir de la droite obtenue pour le monolithe LTA (figure V.45) la capacité d'échange maximal et la vitesse initiale de l'échange peut être calculées et comparées aux valeurs obtenues pour la LTA pure (LTA*2) (tableau V.7).

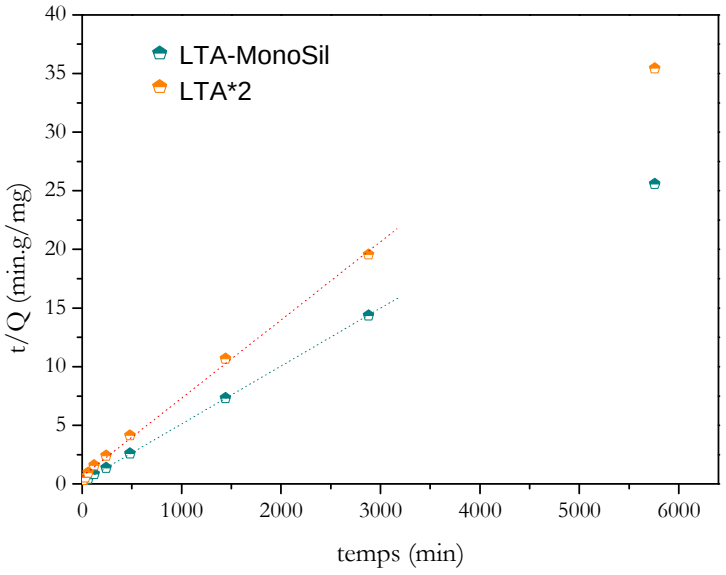


Figure V.45. Modèle cinétique : évolution de *t/Q* en fonction du temps.

Tableau V.7. Comparaison des mesures cinétiques de l'échange en batch pour la LTA*2 et le LTA monolithe

	LTA*2	LTA-MonoSil
CEC théorique (meg g^{-1})	5.5	5.5
Q_{exp} (méq g^{-1})	5.37	4.62
τ*	0.98	0.84
k_0 (mg g^{-1} min^{-1})	13.1	5.57

$\tau^* = Q_{max(exp)}/CEC$: taux d'échange

La capacité d'échange (*Q*) pour le LTA monolithe est inférieure à celle de la LTA*2. Le LTA monolithe atteint un taux d'échange de 84% alors que la LTA* atteint un taux d'échange de 98%. Cette différence entre la LTA* et le LTA monolithe peut être expliquée par le fait que LTA monolithe contient une petite fraction de silice amorphe (nécessaire à sa stabilité mécanique) qui devrait être de 16% d'après cette étude. Ceci signifie que le monolithe LTA devrait être constitué de 86% en masse de LTA et non de 61% comme nous l'avons précédemment proposé à partir des isothermes d'adsorption d'azote (voir section

V.3.5.2). Le dégazage à 250°C sous vide primaire n'est probablement pas suffisant pour libérer toute la porosité dans le monolithe.

La vitesse initiale (k_0) d'échange est plus faible pour le LTA monolithe que pour LTA*2. Ce résultat peut être expliqué par l'agrégation des cristaux de LTA (70 nm) dans le squelette du LTA monolithe qui peut entrainer des problèmes de diffusion.

V.7.5.3 Etude de diffusion pour l'échange du Sr^{2+} dans le monolithe LTA

Pour étudier la diffusion dans le monolithe LTA, le modèle de diffusion ($Q = k \cdot \sqrt{t} + c$) expliqué en section V.7.4.5 a été appliqué (figureV.46). Pour le LTA monolithe, nous observons deux régimes de diffusion distincts comme pour la LTA. Cependant, les droites pour le LTA monolithe ont des grandeurs caractéristiques différentes. La première droite a une valeur à l'ordonnée à l'origine plus basse que pour la LTA*. De ce fait, nous pouvons déduire que la couche limite est moins importante dans le LTA monolithe que dans la LTA*. Cela peut être expliqué par le fait que les cristallites ont une taille de 70 nm dans le LTA monolithe et de l'ordre de 5 µm dans la LTA*. Ceci implique que la couche limite sera moins épaisse pour le LTA monolithe et que l'échange est donc moins contrôlé par la diffusion externe.

La pente de la première droite est comparable pour les deux expériences (LTA monolithe et LTA*), par conséquent les deux échanges sont contrôlés de manière similaire par la diffusion interne. En revanche, la pente de la deuxième droite diffère entre la LTA* et le LTA monolithe. La LTA* atteint un plateau après 12 h et l'échange n'est donc pas ou peu contrôlé par la diffusion interparticulaire ce qui n'est pas le cas pour le LTA monolithe qui montre une pente plus importante. A partir de cela, nous pouvons déduire qu'une partie des sites d'échange dans le monolithe LTA est difficilement accessible. Ce résultat nous a déjà été indiqué par le fait que l'échange complet pour le LTA monolithe avec le strontium n'est atteint qu'après 4 jours (voir section V.7.5.1).

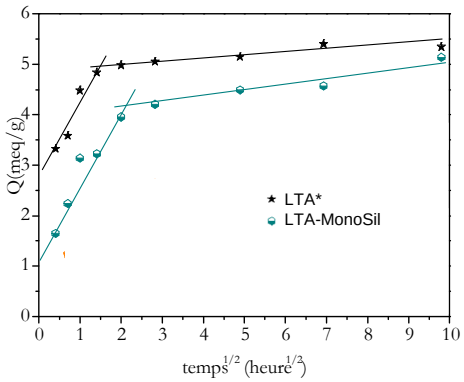


Figure V.46. Modèle diffusif : Capacité d'échange en fonction de $t^{1/2}$ de l'échantillon LTA-MonoSil en mode batch et de la LTA*. Conditions : 20 mL de solution Sr (4.5 mmol L^{-1}) et Na (1 mmol L^{-1}), 13 mg LTA, 25°C.

V.7.6 Echange en continu du monolithe LTA avec du strontium

L'échange en continu n'est possible qu'avec le LTA monolithe. L'utilisation de la LTA* dans une colonne en flux entraînerait une perte de charge très élevée, due à la taille des cristaux de 5 µm environ.

Le LTA monolithe a été testé en tant que microréacteur pour la fixation du strontium. Un montage en continu avec une pompe péristaltique où le monolithe est installé de façon verticale a été utilisé (figure V.47).

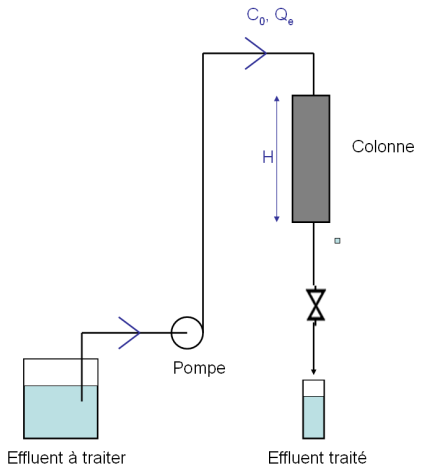


Figure V.47. Schéma de principe d'un traitement de décontamination en continu avec le LTA monolith. Q_e : débit d'alimentation de la solution.

V.7.6.1 La notion : « bed volume par heure »

Le « bed volume » (*BV*) est le volume du lit dans un réacteur cylindrique. Il est calculé par :

$$BV = \pi r^2 h \qquad \textbf{(Equation V.4)}$$

avec : - r : rayon du monolithe
- h : longueur du monolithe

En divisant le débit d'un processus par le « bed volume », nous obtenons la notion « bed volume par heure » (*BV*/h). Cette valeur est importante car elle décrit combien de fois le volume du réacteur est parcouru pendant une heure.

V.7.6.2 Courbe de percée pour le monolithe LTA

Dans le but de définir les conditions expérimentales optimales pour l'utilisation du LTA monolithe en décontamination d'effluent pollué, une courbe de percée a été tracée : quantité de Sr^{2+} en solution en fonction du temps.

Nous avons précédemment établit que la capacité d'échange maximale théorique de la LTA est de 2.6 mmol g^{-1} pour un cation bivalent tel que le Sr^{2+}. Cependant nous avons observé qu'après un échange de 24 h, la LTA* atteint une capacité d'échange de 1.5 mmol g^{-1} pour le Sr^{2+}. Nous attendons alors pour la courbe de percée une valeur d'échange total inférieure à 1.5 mmol g^{-1} pour la capacité d'échange.

Les fournisseurs de résines échangeuses d'ions (qui sont normalement utilisées pour l'échange en continu) recommandent de se situer à des valeurs de « bed volume par heure » entre 10 et 30. Nous avons ainsi décidé de mettre en œuvre deux expériences :

(a) avec un LTA monolithe d'une masse de 500 mg (3 cm x 6 mm) et un débit de la solution de $Sr(NO_3)_2$ (0.11 mmol L^{-1}) de 0.5 mL min^{-1}. Correspondant à 34 BV/h. Le temps de contact qui est donné par le volume poreux du monolithe (1 mL g^{-1}) divisé par le débit est de 1 minute ;

(b) avec un LTA monolithe d'une masse de 679 mg (4.2 cm x 6 mm) avec un débit de 0.15 mL min^{-1}. Correspondant à 8 BV/h et un temps de contact de 4.5 min.

Nous avons montré en partie V.3.5.2 qu'il est possible de déduire que 61% du LTA monolithe est constitué de LTA (le reste étant de la silice amorphe). Cela signifie que pour l'expérience (a) 300 mg de LTA sont présents dans les 500 mg de LTA monolithe, nous attendons alors une capacité d'échange totale de 0.45 mmol g^{-1} de strontium. Pour l'expérience (b), nous avons 414 mg de LTA dans 679 mg de LTA Monolithe, nous attendons alors une capacité d'échange totale de 0.62 mmol g^{-1} de strontium.

La figure V.48 montre les deux courbes de percée des expériences (a) et (b). Pour l'expérience (a) nous pouvons déduire que 0.1 mmol de Sr^{2+} sont échangés complètement dans le monolithe. Nous calculons ainsi un échange total de strontium de 0.2 mmol g^{-1}, soit 0.4 méq g^{-1}. Pour l'expérience (b), nous pouvons déduire que 0.34 mmol de Sr^{2+} sont échangés complètement dans le monolithe. Nous calculons ainsi un échange total de strontium de 0.37 mmol g^{-1}, soit 0.7 méq g^{-1}. Pour un débit correspondant à 8 BV/h, la marche dans la courbe de percée est plus droite et permet un meilleur échange total. Une étude plus approfondie en fonction de la taille du monolithe et du débit serait nécessaire comme pour la partie catalyse pour s'affranchir des problèmes de diffusion externe.

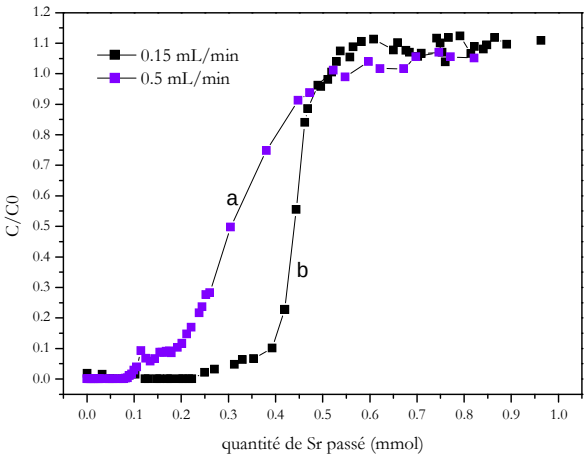


Figure V.48. Courbes de percée des expériences à 0.5 (a) et 0.15 mL min^{-1} (b).

Les résultats d'échange ionique obtenus avec le monolithe LTA sont excellents comparés aux matériaux classiquement utilisés en mode continu pour l'échange d'ions telles que les résines échangeuses d'ions qui ont des capacités extractives inférieures à 0.1 méq g^{-1} dans des conditions de débit entre 10 à 30 BV/h. Le monolithe LTA présente donc une capacité extractive 7 fois plus importante que les résines échangeuses et pourrait en même temps être utilisé directement en tant que matériau d'enfouissement.

V.7.7 Conclusion sur l'échange ionique

Dans cette partie, nous avons démontré que les LTA monolithes peuvent trouver une application en tant que colonnes pour l'extraction des ions potentiellement radioactifs contenus dans les effluents aqueux des centres nucléaires. Les analyses avec des effluents réels doivent être réalisées.

D'autres études sont à envisager pour optimiser l'utilisation de ces monolithes comme la variation de paramètres tels que la longueur des monolithes, la vitesse de flux d'effluents à traiter, la concentration en strontium et la concentration de sodium en tant que sel de fond. Nos résultats nous montrent qu'avec un temps de contact de 1 minute, nous obtenons un échange de 0.2 méq g^{-1} de Sr^{2+} et avec un temps de contact de 4.5 minutes de 0.7 méq g^{-1}. Il serait intéressant d'étudier la capacité d'échange en fonction du temps de contact.

Même si le LTA monolithe est moins efficace que la LTA*, sa forme monolithique comportant une distribution de macropores homogènes et interconnectés permet un usage en continu. Comme nous l'avons discuté dans le chapitre I, il est très difficile de mettre les zéolites en forme de colonnes avec une porosité permettant une diffusion efficace et un passage de flux constant. Pour cette raison, la plupart des traitements d'effluents sont effectués en utilisant des résines échangeuses d'ions qui sont beaucoup moins efficaces que la LTA.

En prenant ces faits en considération, l'utilisation des LTA monolithes pour l'application à des fins de dépollution des eaux radioactives est très encourageante.

Pour les analyses effectuées, nous avons analysé des solutions concentrées en Sr^{2+} (10^{-4} mol L^{-1}) à cause de la technique d'analyse (chromatographie ionique). Dans les effluents radioactifs les concentrations en éléments radioactifs sont de l'ordre de 10^{-12} mol L^{-1} et le dosage est effectué par scintillation. On peut supposer que les monolithes LTA seront très efficaces pour la dépollution pour de telles concentrations.

Conclusion générale

La présente thèse a porté sur la synthèse, la fonctionnalisation et l'utilisation en catalyse de monolithes siliciques à porosité hiérarchique. Nous avons pu élargir l'état de l'art sur la catalyse en flux (présentée dans le chapitre I) pour l'utilisation de monolithes siliciques en tant que microréacteurs en montrant l'efficacité de ce type de catalyseur pour une variété de réactions (chapitre IV). Nous avons également montré la première utilisation d'un monolithe macroporeux zéolithique en flux pour la synthèse de produits de chimie fine (chapitre V).

Nous avons optimisé la synthèse de Nakanishi pour obtenir une synthèse reproductible de monolithes siliciques à porosité hiérarchique par un procédé de décomposition spinodale combiné à la synthèse sol-gel. Nous avons démontré que la taille des macropores dans les monolithes dépend de la masse molaire du polymère utilisé dans la synthèse. Nous avons également démontré qu'une synthèse avec les polymères PEO 20 000, 35 000 et 100 000 mène à des macroporosités de 5.7, 10.6 et 16 µm, respectivement. Les résultats obtenus par « plug virtuel » par tomographie des rayons X montrent que ces monolithes sont des matériaux avec une macroporosité très homogène et isotrope, ce qui fait d'eux des candidats idéaux pour une utilisation en tant que microréacteurs pour la catalyse en flux. La taille de macropores (> 5 µm) n'induit aucune perte de charge pour les débits testés, ce qui permet leur utilisation avec des appareillages classiques.

Nous avons mis au point une méthode de greffage de fonctions organiques sous flux. Nous avons obtenu un monolithe fonctionnalisé par liaisons covalentes avec des groupements aminopropyle avec une densité de 1.41 mmol de sites actifs par gramme de silice. Ces monolithes montrent pour la réaction de Knoevenagel, une productivité constante et stable sur plus de 4 jours. Cette productivité est de 1.7 et de 2.6 fois supérieur à celle obtenue dans les réacteurs batch et lit fixe, respectivement.

Nous avons mis au point une fonctionnalisation des monolithes siliciques avec une couche d'oxyde d'aluminium et un matériau avec 0.73 mmol g^{-1} de sites acides a été obtenu. Ce matériau a été utilisé pour la réaction de Diels-Alder entre le crotonaldéhyde et le cyclopentadiène. Pour les expériences effectuées en flux nous avons pu observer et étudier à la fois les phénomènes de désactivation et de diffusion externe et proposé la taille du monolithe et le débit optimaux pour cette réaction. Une forte stéréosélectivité du produit *endo* a été observée, ce qui normalement n'est pas obtenue avec des acides Lewis à base d'aluminium.

Nous avons également mis au point un protocole pour la fonctionnalisation de monolithes siliciques avec le MOF CuBTC. Environ 0.30 g de CuBTC par gramme de silice a

pu être incorporé dans le monolithe. Ce monolithe a été utilisé pour la réaction de Friedländer entre le 2-aminobenzophénone et l'acétylacétone en continu et nous avons obtenu des productivités per gramme de CuBTC environ 3 fois supérieures à celles obtenues dans la littérature. Cependant après 24 h d'utilisation en continu, ce monolithe souffre de lixiviation et/ou d'une mauvaise stabilité à l'eau et montre une diminution progressive de la conversion qui chute de moitié après 4 jours d'utilisation en flux. Des MOFs plus stables à l'eau devraient être testés.

Deux techniques pour l'incorporation de nanoparticules de palladium dans les monolithes siliciques ont été mises au point. Des monolithes avec une distribution homogène de nanoparticules de palladium d'une taille de 5 µm ont été obtenu. Ces monolithes seront bientôt utilisés en tant que microréacteurs pour des réactions d'hydrogénation en flux au CNR de Florence (collaboration P. Barbaro et V. dal Santo).

Les différents moyens de fonctionnalisation décrits ci-dessus permettent l'utilisation de monolithes siliciques meso- et macroporeux en tant que microréacteurs pour la catalyse de chimie fine. Les réactions en flux nous permettent souvent d'obtenir des productivités plus élevées que dans les réacteurs batch ou à lit fixe. Nous expliquons ces résultats par le meilleur transfert de masse dans la structure isotrope et homogène des macropores dans le monolithe. Les réactions en flux nous permettent aussi d'affranchir les phénomènes de diffusion externes et de réduire la désactivation des catalyseurs.

Dans le chapitre V, nous avons introduit le terme « transformation pseudomorphique » et nous avons décrit l'utilisation de cette approche pour la synthèse de monolithes macroporeux zéolithiques. En optimisant une synthèse de zéolithes en condition de faible basicité (0.14 équivalents de NaOH par rapport à la silice) et en ajustant les paramètres de réaction, nous avons obtenu des monolithes stables à base de SOD et de LTA avec une macroporosité bien définie. Les essais de transformation pseudomorphique d'un monolithe silicique en phase ZSM-5 ou FAU n'ont pas donné pour l'instant des monolithes de phases pures et/ou d'une seule pièce.

Pour la transformation pseudomorphique de monolithes siliciques en monolithes zéolithiques, l'équilibre entre la vitesse de la dissolution de la silice et la vitesse de la cristallisation de la phase zéolithique est primordial, ceci dans le but de garder la morphologie du système macroporeux intact. Les synthèses de zéolithes avec une vitesse de cristallisation très lente ne sont pas envisageables pour l'approche de la transformation pseudomorphique (ZSM-5). Les synthèses des zéolithes à des basicités trop élevées augmentent la vitesse de dissolution de la silice et la morphologie macroporeuse est perdue avant que la zéolithe ne

cristallise, se qui semble se passer pour la FAU. Des essais de synthèse de monolithes FAU avec de vitesses de cristallisation plus importantes (seeding gel plus approprié) sont à envisager.

Les monolithes à base de SOD et de LTA ont pu être obtenus, grâce a une diminution de la basicité pendant la synthèse. Des basicités faibles permettent la formation de la phase désirée, grâce à une diminution de la vitesse de dissolution de la silice.

Le SOD-MonoSil montre des macropores de 3 µm, un volume macroporeux de 1 mL g^{-1} et une surface spécifique externe de 12 m² g^{-1}. Ce monolithe a été utilisé pour la catalyse en flux et reste le premier exemple dans la littérature d'un monolithe à base de zéolithes utilisé en tant que microréacteur pour la catalyse en flux pour la synthèse de produits de chimie fine. Le SOD-MonoSil permet d'obtenir, pour la réaction de Knoevenagel, une productivité deux fois supérieure à celle obtenue avec un réacteur à lit fixe et pourrait aussi produire 564 kg de produit de condensation par kg de catalyseur par semaine.

L'efficacité de ce SOD-MonoSil pourrait être augmentée considérablement, si des mésopores étaient introduits dans le système. Il serait intéressant d'étudier si les approches développées par Ryoo et al. [264, 265] et Serrano et al. [266, 267], qui utilisent des silanes avec des fonctions structurantes dans la synthèse de zéolithes, peuvent être appliquées pendant la transformation pseudomorphique pour créer une mésoporosité dans le SOD-MonoSil.

Le LTA-MonoSil montre une taille de macropores définie de 2.1 µm et un volume macroporeux de 0.8 mL g^{-1}. Ce monolithe a été étudié en catalyse et donne les mêmes résultats due SOD-MonoSil. Le LTA-MonoSil a aussi été étudié comme candidat pour la décontamination d'effluents radioactifs. Il a été montré que ce monolithe peut être utilisé en tant que réacteur pour l'échange de strontium contenu dans des solutions aqueuses salines. Il a également été montré que la capacité d'échange en flux dépend du débit et que pour un temps de contact de 4.5 minutes (correspondant à 8 BV/h), 0.35 mmol de Sr^{2+} par gramme de monolithe pouvait être piégé, ce qui est 7 fois plus que les résines échangeuses d'ions. De plus le monolithe LTA pourrait servir directement de matériau d'enfouissement. Des études sur la capacité d'échange de LTA-MonoSil en fonction de leur longueur et du débit sont à entreprendre pour optimiser ce nouveau système de capture d'ions potentiellement radiocatifs.

Ces deux exemples d'utilisation de monolithes macroporeux zéolithiques pour des applications en catalyse et en échange d'ions sont de très encourageants. La mise en forme des zéolithes en colonnes monolithiques avec une porosité importante permettant une diffusion efficace et un passage de flux constant est assez compliquée et représente une

avancée certaine. La recherche dans le domaine de la transformation pseudomorphique est à poursuivre. L'introduction de mésopores dans la structure des monolithes zéolithiques augmentera leur efficacité et l'éventail des applications. La transformation pseudomorphique devrait aussi être testée pour d'autres phases zéolithiques qui possèdent un temps court de cristallisation, comme la mordenite, par exemple.

Le travail exposé dans ce manuscrit a fait l'objet de quatre publications acceptés dans des journaux internationaux (Annexe I) et deux autres publications qui sont en cours de préparation (Annexe II):

1. **Functionalized Inorganic Monolithic Microreactors for High Productivity in Fine Chemicals Catalytic Synthesis**
   A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, B. Coq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4967.

2. **Synthesis of Zeolite Monoliths for Flow Continuous Processes. The Case of Sodalite as a Basic Catalyst**
   A. Sachse, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, B. Coq, *Chem. Mater*. **2010**, *22*, 4123.

3. **Functional Silica Monoliths with Hierarchical Uniform Porosity as Continuous Flow Catalytic Reactors**
   A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, P. Creux, B. Coq, *Micropor. Mesopor. Mater*. **2011**, *140*, 58.

4. **Monolithic Flow Microreactors Improve Fine Chemicals Synthesis**
   A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq, F. Fajula, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 259.

5. **Study of Diels-Alder reaction in flow with alumina-grafted macro-/mesoporous silica monoliths as flow reactor**

6. In Situ MOF Synthesis in macro-/mesoporous silica monoliths for catalysis in flow

Références bibliographiques

[1] J. M. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**.

[2] J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* **1846**, *16*, 129.

[3] H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, *48*, 11.

[4] W. Geffcken and E. Berger, Dtsch. Reichspatent 736 411, Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Jena, GDR, **1939**.

[5] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Sol-Gel Science, Academic Press, New York, **1990**.

[6] J. Livage, C. Sabchez, M. Henry, S. Doeuff, *Solid State Ionics* **1989**, 32.

[7] L. Bourget, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Viouy, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *242*, 81.

[8] http://www.solgel.fr/fr/carte_labos.htm, consulté le 17.05.2011 à 16H00.

[9] F. Collignon, Cahier technologique Sol-Gel **2008**.

[10] H. Dislich, *Angew. Chem.* **1971**, *10*, 363.

[11] M. Yamane, A. Shinji, T. Sakaino, *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 865.

[12] S. Sakka, *In Treatise on Material and Technology*, Academic Press, New York, **1982**.

[13] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, **1990**, chap. 4.

[14] C.-Y. Mou, H.-P. Lin, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 137.

[15] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**, 177.

[16] K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **1997**, *4*, 67.

[17] H. Kaji, K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *185*, 18.

[18] K. Nakanishi, N. Soga, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *74*, 2518.

[19] K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *139*, 1.

[20] K. Nakanishi, H. Komura, R. Takahashi, N. Soga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1327.

[21] Y. Soto, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, M. Shibayama, Y. B. Melnichenko, G. D. Wignall, *Colloids Surfaces A* **2001**, *187*, 117.

[22] K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat, K. Hirao, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *26*, 567.

[23] Y. Tokudome, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Chem. Soc. Jap.* **2009**, *117*, 351.

[24] B. Gawel, K. Gawel, G. Øye, *Materials* **2010**, *3*, 2815.

[25] K. Fujita, J. Konishi, K. Nakanishi, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5595.

[26] J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 864.

[27] S. Backlund, J. H. Smatt, J. B. Rosenholm, M. Lindén, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2007**, *28*, 115.

[28] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, K. Arai, M. Yabuki, *J. Catal.* **2005**, *229*, 24.

[29] H. Yang, Q. Liu, Z. Liu, H. Gao, Z. Xie, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *127*, 213.

[30] M. Huggins, *Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1712.

[31] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51.

[32] M. Huggins, *J. Chem. Phys.* **1942**, *46*, 151.

[33] W. Haller, *Nature* **1965**, *206*, 693.

[34] W. Haller, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 686.

[35] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 93.

[36] K. K. Unger, N. Tanaka, E. Machtejevas (eds.), *Monolithic Silicas in Separation Science*, Wiley-VCH, **2011**.

[37] P. G. de Gennes, *Scalding Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, **1979**.

[38] A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm* **1756**, *18*, 120.

[39] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.

[40] A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.

[41] F. Schueth, *Chemie in Unserer Zeit* **1995**, *29*, 42.

[42] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *« Les zéolithes : un nanomonde au service de la catalyse »*, EDR Science **2006**, p. 28.

[43] J.-L. Pailland, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science* **2004**, *304*, 990.

[44] A. Damour, *Ann. Mines.* **1840**, *17*, 191.

[45] H. Eichhorn, *Poggendorf Annual Review of Physical Chemistry* **1858**, *105*, 126.

[46] W. H. Taylor, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1930**, *74*, 1.

[47] L. Pauling, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1930**, *74*, 213.

[48] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2158.

[49] R. M. Barrer, D. W. Riley, *J. Chem. Soc.* **1948**, 133.

[50] R. M. Milton, in *Molecular Sieve Adsorbents, US 2882243*, **1959**.

[51] R. M. Barrer, D. W. Riley, *J. Chem. Soc.* **1948**, 127.

[52] E. M. Flanigen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.

[53] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolites Framework Types*, fifth revised edition, Elsevier, **2001**.

[54] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.

[55] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.

[56] A. I. Bortun, S. A. Khainakov, L. N. Bortun, D. M. Poojary, J. Rodriguez, J. R. Garcia, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1805.

[57] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2001**, *72*, 619.

[58] V. B. Kazansky, V. Y. Borovkov, A. Serich, H. G. Karge, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *22*, 251.

[59] T. Dueren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2004**, *20*, 2683.

[60] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 901.

[61] A. R. Pradhan, S. Uppili, J. Shailaja, J. Sivaguru, V. Ramamurthy, *Chem. Commun.* **2002**, 596.

[62] A. Z. Ruiz, H. Li, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5282.

[63] M. Alvaro, E. Carbonell, P. Atienzar, H. Garcia, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1996.

[64] M. Tather, A. Erdem-Senatalar, *Applied Thermal Engineering* **1999**, *19*, 1157.

[65] J. Jaenchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Broesicke, *Solar Energy* **2004**, *76*, 339.

[66] H. Chiku, M. Matsui, S. Murakami, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Sakaguchi, *Analytical Biochemistry* **2003**, *318*, 80.

[67] G. Cerri, M. de' Gennaro, M. C. Bonferoni, C. Caramella, *Applied Clay Science* **2004**, *27*, 141.

[68] C. Platas-Iglesias, L. Vander Elst, W. Zhou, R. N. Muller, C. F. G. C. Geraldes, T. Maschmeyer, J. A. Peters, *Chemistry - A European Journal* **2002**, *8*, 5121.

[69] K. Kubo, M. Ichikawa, K. Yoshikawa, Y. Koyama, T. Niidome, T. Yamaoka, S.-I. M. Nomura, *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 2468.

[70] S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheeseman, R. Perry, *Chem. Tech. Biotech.* **1994**, *59*, 121.

[71] W. Balmer, C. Bore, R. C. Régis, *European Journal of Water Quality* **2004**, *9*, 29.

[72] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *82*, 1.

[73] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Chem. Soc.* **1959**, 195.

[74] R. M. Barrer, *Chem. Brit.* **1966**, *2*, 380.

[75] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.

[76] G. T. Kerr, *J. Phy. Chem.* **1966**, *70*, 1047.

[77] S. P. Zhdanov, *Molecular Sieve Zeolites - I, Vol. 101*, ACS, **1971**.

[78] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phy. Chem.* **1994**, *98*, 4647.

[79] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 920.

[80] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1453.

[81] R. Ravishankar, C. Kirschhock, B. J. Schoeman, P. Vanoppen, P. J. Grobet, S. Storck, W. F. Maier, J. A. Martens, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, *J. Phy. Chem. B* **1998**, *102*, 2633.

[82] R. Ravishankar, C. E. A. Kirschhock, P.-P. Knops-Gerrits, E. J. P. Feijen, P. J. Grobet, P. Vanoppen, F. C. De Schryver, G. Miehe, H. Fuess, B. J. Schoeman, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phy. Chem. B* **1999**, *103*, 4960.

[83] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phy. Chem. B* **1999**, *103*, 4965.

[84] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. Van Looveren, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phy. Chem. B* **1999**, *103*, 4972.

[85] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phy. Chem. B* **1999**, *103*, 11021.

[86] C. E. A. Kirschhock, V. Buschmann, S. Kremer, R. Ravishankar, C. J. Y. Houssin, B. L. Mojet, R. A. van Santen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2637.

[87] C. E. A. Kirschhock, S. P. B. Kremer, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phy. Chem. B* **2002**, *106*, 4897.

[88] W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, F. Wu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1990**, 755.

[89] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. Raja, H. P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Topics in Catalysis* **1999**, *9*, 77.

[90] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. Van Donk, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 67.

[91] J. Pérez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egebald, C. H. Christensen, J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530.

[92] H. W. Kouwenhoven, B. de Koes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 673.

[93] K. Egebald, C. H. Christensen, M. Kustova, C. H. Christensen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 946.

[94] J. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*, **1989**.

[95] J. J. Berzelius,'Einige Ideen über bei der Bildung organischer Verbindungen in die lebenden Naturwirksame ober bisher nicht bemerkte Kraft', Jahres-Bericht über die Fortschritte der Chemie, **1836**, *15*, 237.

[96] J. A. Moulijn, P. W. N. M. Van Leeuwen, R. A. Van Santen (eds), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier Science Publishers B. V. **1993**, *79*, 3 pp.

[97] G. Jas, A. Kirschning, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5708.

[98] E. Angelletti, C. Canepa, G. Martinelli, P. Venturello, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2261.

[99] E. Angelletti, C. Canepa, G. Martinelli, P. Venturello, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 105.

[100] R. M. Heck, S. Gulati , R.J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 149.

[101] L. Kiwi-Minsker, *Chimia* **2002**, *56*, 143.

[102] R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 149.

[103] Y. S. S. Wan, J. L. H. Chau, A. Gavriilidis, K. L. Yeung, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *42*, 157.

[104] E. V. Rebrov, G. B. F. Seijger, H. P. A. Calis, M. H. J. M. de Croon, C. M. van den Bleek, J. C. Schouten, *Appl. Catal. A* **2001**, *206*, 125.

[105] F. Svec, J.M. J. Fréchet, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 820.

[106] C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Frychet, K. Ignum, Chem. Mater. **1996**, *8*, 744.

[107] E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Frychet, Adv. Mater. **1999**, *11*, 1169.

[108] N. Hird, I. Hughes, D. Hunter, M. G. J. T. Morrison, D. C. Sherrington, L. Stevenson, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9575.

[109] J.A. Tripp, J.A. Stein, F. Svek, J.M. J. Frychet, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 195.

[110] J.A. Tripp, F. Svec, J.M. J. Frychet, *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 216.

[111] S. F. Xie, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, *62*, 30.

[112] P. Lozao, E. Garcia-Verdugo, R. Piamtongkam, N. Karbass, T. De Diego, M. I. Burguete, S. V. Luis, J. L. Ibora, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1077.

[113] N. Nikbin, M. Ladlow, S. V. Ley, *Orgaic Process Reseach & Development* **2007**, *11*, 458.

[114] C. Viklund, F. Svec, J. M. Fréchet, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 458.

[115] A. Kirschning, C. Altwicker, G. Dräger, J. Harders, N. Hoffmann, U. Hoffmann, H. Schönfeld, W. Solodenko, U. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3995.

[116] K. Sundmacher, H. Künne, U. Kunz, *Chem. Ing. Tech.* **1998**, *70*, 267.

[117] U. Kunz, A. Kirschning, H.-L. Wen, W. Solodenko, R. Cecilia, C. O. Kappe, T. Turek, *Catalysis Today* **2005**, *105*, 318.

[118] K. Mennecke, R. Cecilia, T. N. Glasnov, S. Gruhl, C. Vogt, A. Feldhoff, M. A. L. Vargas, C. O. Kappe, U. Kunz, A. Kirschning, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 717.

[119] W. Solodenko, U. Kunz, G. Jas, A. Kirschning, *Bioorganic & Medical Chemistry Lett.* **2002**, *12*, 1833.

[120] W. Solodenko, H. Wen, S. Leue, F. Stuhmann, G. Sourkouni-Argirusi, G. Jas, H. Schönefeld, U. Kunz, A. Kirschning, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3601.

[121] K. Mennecke, A. Kirschning, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2009**, *5*, 1.

[122] G. Dräger, C. Kiss, U. Kunz, A. Kirschning, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3657.

[123] S. T. Gulatin, in A. Cybuslki, J. A. Moulijn (eds.), *Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker Inc., New York, **1998**, 15.

[124] A. Imhof, D. J. Pine, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 697.

[125] N. Brun, A. B. Garcia, H. Deleuze, M.-F. Achard, C. Sanchez, F. Durand, V. Oestreicher, R. Backov, *Chem. Mater*. **2010**, *22*, 4555.

[126] S. Ungureanu, M. Birot, G. Laurent, H. Deleuze, O. Babot, B. Julián-Lopez, M.-F. Achard, M. I. Popa, C. Sanchez, R. Backov, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5786.

[127] S. Ungureanu, H. Deleuze, C. Sanchez, M. I. Popa, R. Backov, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6494.

[128] N. Brun, H. Deleuze, C. Sanchez, R. Backov, *French patent.* **2010**, *FR10/56099.*

[129] H. Kaji, K. Nakanishi, N. Soga, J. Noncryst. Solids **1995**, *185*, 18.

[130] K. Kawakami, Y. Sera, S. Sakai, T. Ono, H. Ijima, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 236.

[131] K. Kawakami, D. Abe, T. Urakawa, A. Kawashima, Y. Oda, R. Takahashi, S. Sakai, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 3077.

[132] K. Kawakami, R. Takahashi, M. Shakeri, S. Sakai, *J. Mol. Catal. B: Enz.* **2009**, *57*, 194.

[133] K. Kawakami, D. Abe, T. Urakawa, Y. Oda, R. Takahashi, S. Sakai, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 3077.

[134] H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, T. Tanaka, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3498.

[135] T. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Hosoya, T. Ikegami, *J. Chrom. A* **2002**, *35*, 965.

[136] http://www.opticsplanet.net/merck-chromatography.html, consulté le 20.06.2011, 12h14.

[137] A. Zampieri, P. Colombo, G. T. P. Mabande, T. Selvan, W. Schwiegn, F. Scheffer, *Adv. Mater*. **2004**, *16*, 819.

[138] W.-C. Li, A.-H. Lu, R. Palkovits, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12599.

[139] Q. Lei, T. Zhao, F. Li, Y. Wang, M. Zheng, *Chem. Lett*. **2006**, *35*, 490.

[140] Y. Tokudome, K. Nakanishi, S. Kosaka, A. Kariya, H. Kaji, T. Hanada, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *132*, 538.

[141] J. T. Richardson, Y. Peng, D. Remue, *Appl. Catal. A* **2000**, *204*, 19.

[142] M. V. Twiggs, J. T. Richardson, *Chem. Eng. Res. Des.* **2001**, *80*, 183.

[143] W. B. Kolb, R. L. Cerro, *Phys. Fluids A* **1993**, *5*, 1549.

[144] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, *Chem. Eng. J.* **2005**, *106*, 25.

[145] A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, N. Aalders, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *243*, 237.

[146] A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *48*, 279.

[147] A. Obuchi, I. Keneko, J. Uchisawa, A. Ohi, A. Ogata, G. R; Bamwenda, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B* **1998**, *19*, 127.

[148] R. Aiello, F. Crea, F. Testa, A. Spanti Gattuso, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *125*, 29.

[149] M. A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Guitérrez, E. Miró, *Appl. Catal. A* **2003**, *253*, 269.

[150] A. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2001**, *43*, 345.

[151] A. V. Boix, J. M. Zamaro, E. A. Lombardo, E. E. Miró, *Appl. Catal. B* **2003**, *46*, 121.

[152] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekonomakou, *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18*, 1421.

[153] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmid, A. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7116.

[154] A. H. Jansen, I. Schmidt, C. J. H. Jacobsen, A. J. Koster, K. P. De Jong, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *64*, 59.

[155] M. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5880.

[156] C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, T. V. W. Janssen, H. J. Jakobsen, J, Skibsted, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *39*, 393.

[157] K. Zuh, K. Egebald, C. H. Christensen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3955.

[158] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *123*, 6044.

[159] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Science* **1996**, *273*, 205.

[160] Y. Tong, T. Zaho, F. Li and Y. Wang, *Chem. Mater*. **2006**, *18*, 4218.

[161] A. Zampieri, H. Sieber, T. Selvam, G. T. B. Mabande, W. Schwieger, F. Scheffler, M. Scheffler, P. Greile, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 344.

[162] A. Zampieri, S. Kullmann, T. Selvam, J. Bauer, W. Schweiger, H. Sieber, T. Fey, P. Greil, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *90*, 162.

[163] A. Zampieri, G. T. B. Mabande, T. Selvam, W. Schweiger, A. Rudolph, R. Hermann, H. Sieber, P. Greil, *Mater. Sci. Eng. C* **2006**, *26*, 130.

[164] W. Schmidt, *ChemCatChem* **2009,** *1*, 53.

[165] Q. Lei, T. Zaho, F. Li, L. Zhang and Y. Wang, *Chem. Commun.* 2006, 1769.

[166] Q. Lei, T. Zaho, F. Li, Y. Wang and N. Sun, *J. Porous Mater.* 2008, **15**, 643.

[167] A. Dong. N. Ren, W. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, D. Wang, J. Hu, Z. Gao, Y. Tang, *Adv. Func. Mater.* **2003**, *13*, 943.

[168] K. H. Rhodes, S. A. Davis, F. Caruso, B. Zhang, S. Mann, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2839.

[169] V. Valtchev, S. Mintova, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *43*, 41.

[170] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. Zhang, Z. Gao, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3217.

[171] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders & Porous Solids - Principles, Methodology and Application, Academic Press, San Diego, **1999**.

[172] J. B. Condon, Surface Area and Porosity Determinatons by Physisorption - Measurements and Theory, Elsevier, Amsterdam, **2006**.

[173] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603.

[174] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulants ou poreux*, Techniques de l'ingénieur.

[175] M. F. Toney, Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films; XRD - X-Ray Diffraction, Manning Publications, Greenwich, **1992**.

[176] J. B. Bindell, *Encyclopedia of materials characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films; SEM - Scanning Electron Microscopy*, Manning Publications, Greenwich, **1992**.

[177] K. E. Sickafus, *Encyclopedia of materials characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films; TEM - Transmission Electron Microscopy*, Manning Publications, Greenwich, **1992**.

[178] H. Eckert, Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films; - Solid State Nuclear Magnetic Resonance, Manning Publications, Greenwich, **1992**.

[179] E. F. Vansant, P. Van der Voor, K. C. Vrancken, *Modification with Silicon Compounds: Mecanistic Studies, in Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, Chapter 9,* E. S. B. V. (ed.), Amsterdam, **1995**, pp. 79.

[180] P. Sutra, F. Fajula, B. Brunel, P. Lentz, G. Daelen, J.-B. Nagy, *Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects* **1999**, *158*, 21.

[181] C.A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347.

[182] J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J.C. Bordado, J.M. Lopes, F. Ramoa Ribeiro, M. Guisnet, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *60*, 251.

[183] www.metrohm.fr/

[184] Thèse Julien Iapichella 2006 : *Structuration hiérarchique des particules et des monolithes siliciques pour la chromatographie* (Université Montpellier 2)

[185] A. Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki, F. Fajula, *Adv. Func. Mater.* **2006**, *16*, 1657.

[186] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.

[187] H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, N. Tanaka, *J. Chromatogr. A.* **1997**, *762*, 135.

[188] K. K. Unger., *Handbook of Porous Solids*, F.Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (eds.), Wiley-VCH, **2002**, *4*.

[189] A. R. Bogdan, B. P. Mason, K. T. Sylvester, D. T. McQuade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1698.

[190] J. Liu, Y. Shin, Z. Nie, J. Chang, L.-Q. Wang, G. E. Fryxell, W. D. Samuels, G. J. Exarhos, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8328.

[191] T. Martin, A. Galarneau, D. Brunel, V. Izard, V. Huelea, A. C. Blanc, s. Abramson, F. Di Renzo, F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 4621.

[192] M. V. Landau, E. Dafa, M.L. Kaliya, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *49*, 65.

[193] P. Iengo. M. Di Serio, A. Sorrentino, *Appl. Catal. A* **1998**, *167*, 85.

[194] O. Diels et K. Alder, *Liebigs Annalen* **1928**, *460*, 98.

[195] M. C. Kloetzel, *Org. React.* **1948**, *4*, 1-59.

[196] H. L. Holmes, *Org. React.* **1948**, *4*, 60-173.

[197] H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1007.

[198] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668.

[199] M. Gates, G. Tschudi, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1109.

[200] K. N. Houk, R. W. Strozier, *J. Am Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4094.

[201] P. V. Alston, R. M. Ottenbrite, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1111.

[202] W. F. Hoelderich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 226.

[203] T. Kugita, S. K. Jana, T. Owada, N. Hashimoto, M. Onaka, S. Naba, *Appl. Cat. A* **2003**, *245*, 353.

[204] F. Di Renzo, F. Fajula, F. Fitoussi, S. P. Fredj, WO/1997/046487, **1997**.

[205] J. C. Davis, T. V. Van Auken, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3900.

[206] W. Heinen, L. N. Ballijns, W. J. A. Wittenburg, R. Winters, J. Lugtenburg, M. Van Duin, *Polymer* **1999**, *40*, 4353.

[207] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P. McCormac, *Tetrahedron Lett*. **1997**, *38*, 3097.

[208] I-Wen Sun, Shin-Yi Wu, Chia-Hao Su, Yu-Lin Shu, Pei-Lin Wu, *Journal of the Chinese Chemical Society* **2004**, *51*, 367.

[209] T. Fisher, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, Tetrahedron Lett. **1999**, *40*, 793.

[210] A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.

[211] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.

[212] F. X. L. I. Xamena, A. Corma, H. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 80.

[213] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jorda, H. Garc_a, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080.

[214] M. P. Suh, Y. E. Cheon, E. Y. Lee, *Coord. Chem. Rev*. **2008**, *252*, 1007.

[215] S. M. Cohen, C. Opin, *Chem. Biol.* **2007**, **11**, 115.

[216] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 7502.

[217] S. S.-Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148.

[218] A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bülow, Q. M. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 713.

[219] L. Alaerts, F. Thibault-Starzyk, E. Séguin, J. F. M. Denayer, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **2007**, 170, 1996

[220] E. Pérez-Mayoral, J. Čejka, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 157.

[221] R. Ameloot, A. Liekens, L. Alaerts, M. Maes, A. Galarneau, B. Coq, G. Desmet, B. F. Sels, J. F. M. Denayer, D. E. De Vos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3735.

[222] R. Ahmad, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Langmuir* **2009**, *25*,11977.

[223] Z. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, *Energy Procedia* **2009**, *1*, 1265.

[224] L. I. Smith, J. W. Opie, *Organic Syntheses* **1955**, *3*, 56.

[225] J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, A. Samadi, M. do Carmo Carreiras, E. Soriano, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2652.

[226] D. Garella, A. Barge, D. Upadhyaya, Z. Rodriguez, G. Palmisano, G. Cravotto, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 120.

[227] R. M. Martín-Aranda, J. Čejka, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 141.

[228] A. M. Kłonkowski, B. Grobelna, T. Widernik, A. Jankowska-Frydel, W. Mozgawa, *Langmuir* **1999,** *15*, 5814.

[229] C. R. Silva, I. Jardim, C. Airoldi, *J. Sep. Sci.* **2001**, *24*, 197.

[230] U. Pyell, G. Stork, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *343*, 576.

[231] S. Srijaranai, W. Siriangkhawut, C. Ruksakulpiwat, R. L. Deming, *Anal. Lett.* **2004**, *37*, 2577.

[232] R. Wojcieszak, M. J. Genet, P. Eloy, P. Ruiz, E. M. Gaigneaux, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 16677.

[233] J. Sinkankas, *Mineralogy*, Van Nostrand Reinhold, New York **1964**, p. 85.

[234] M. Boscardin, L. De Zen, A. Zordan, *I Minerali della Val Leogra e della Val d'Astico nel Vicento*, Cassa Rurale ed Artigiana Monte Magre, Schio, Italy **1989**.

[235] G. G. Garcia, *Bocamina* **1996**, *2*, 38.

[236] J. Čejka, H. van Bekkum (eds.), *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects* **2005,** *157*.

[237] M. J. Remy, G. Poncelet, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 773.

[238] Verified synthesis of zeolitic materials, 2ème édition, **2001**, 198.

[239] P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* **1993**, *9*, 1852.

[240] D. W. Breck, W. G. Eversole,R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5962.

[241] A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular SieVes; Wiley: Chichester, UK, **1988**.

[242] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials*, Wiley & Sons, Singapore, **2007**, 357 pp.

[243] R. I. Walton, F. Millange, D. O'Hare, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 83.

[244] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*; Academic Press: London, **1982**.

[245] H. Greer, P. S. Wheatley, S. E. Ashbrook, R. E. Morris, W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17986.

[246] R. Szostak, *Molecular Sieves*, 2nd edition, Blackie Academic & Professional, **1998**, 37 pp.

[247] Y. Bouizi, J.-L. Paillaud, L. Simon, V. Valtchev, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 652.

[248] K. Katsuki, M. Hasegawa, *J. Porous Mater.* **2007**, *14*, 401.

[249] V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis (eds.), *Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects*, Elsevier, **2009**, p.199.

[250] B. Delmon, J. T. Yates (eds.), *Studies in Surface Science ande Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **2001**, *137*.

[251] E. Knoevenagel, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 2596.

[252] F. Costantini, W. P. Bula, R. Salvio, J. Huskens, H. J. G. E. Gardeniers, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1650.

[253] U. Beutler, P.C. Fuenfschilling, A. Steinkemper, *Org. Process Res. Dev*. **2007**, *11*, 341.

[254] I. Rodriguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, *Appl. Catal. A* **2000**, *194*, 241.

[255] S.-R. Lee, Y.-H Son, A. Julbe, J.-H. Choy, *Thin Solid Films* **2006**, *495*, 92.

[256] M. Ogura, K. Morozumi, S. P. Elangovan, H. Tanada, H. Ando, T. Okubo, *Appl. Catal. B*, **2008**, *77*, 294.

[257] G. V. Shanbhag, M. Choi, J. Kim, R. Ryoo, *J. Catal*. **2009**, *264*, 88.

[258] H. van Bekkum, E. M. Flaningen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (edrs.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier science B. V., **2001**, p.512.

[259] S. Babel, T.A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater.* **2003**, *97*, 219.

[260] K. M. Abd El-Rahman, A. M. El-Kamash, M. R. El-Sourougy, N. M. Abdel-Moniem, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2006**, *268*, 221.

[261] H. A. Ibrahim, A. M. El-Kamash, M. Hanafy, N. M. Abdel-Monem, *Chem. Eng. J*. **2008**, *144*, 67.

[262] R. O. A. Rahman, H. A. Ibrahim, M. Hanafy, N. M. A. Monem, *Chem. Eng. J*. **2010**, *157*, 100.

[263] C. D. Johnson, F. Worrall, *Chemosphere*, **2007**, *68*, 1153.

[264] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2006**, 4489.

[265] V. N. Shetti, J. Kim, R.Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.* **2008**, *254*, 296.

[266] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, A. Peral, G. Morales, E. Abella, *Catalysis Today* **2011**, *168*, 86.

[267] J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Rodríguez, *Micropor. Mesopor Mater.* **2008**, *115*, 504.

Annexe I : Publications

Angewandte Chemie

Microreactors

DOI: 10.1002/ange.200805580

Functionalized Inorganic Monolithic Microreactors for High Productivity in Fine Chemicals Catalytic Synthesis**

*Abdelkrim El Kadib, Ricardo Chimenton, Alexander Sachse, François Fajula, Anne Galarneau, and Bernard Coq**

Continuous-flow catalytic microreactors offer safe, eco-friendly, and intensified processes for the long-term production of fine chemicals.[1] In many cases, flexible production with higher yields in much shorter time can be achieved than in batch reactions. One can identify three kinds of flow microreactors, namely parallel open microchannels, packed beds, and monoliths. The use of monolithic structured catalysts overcomes some physico-chemical drawbacks, such as fluid dynamics, pressure drop, heat and mass transfer, low contacting efficiency, and mechanical attrition, associated with conventional packed-bed reactors.[2] However, the monolithic structured catalysts will not solve any issue related to chemical deactivation of the catalyst. Monolith reactors are composed of 1–5 mm parallel channels or foams with interconnected 0.1–1.0 mm flow-through pores, and are mainly used in gas phase reactions or catalytic combustion.[3]

For the synthesis of fine chemicals, there is a need for smaller convection pores and skeleton thickness (struts) ranging from 5 to 50 μm to process bulky molecules efficiently with fast diffusion to and from the active sites within the mesopores. The required specifications for these materials would be: 1) monolith diameter of about 0.5–10 mm to perform nano- and microsynthesis; 2) narrow size distribution of flow-through and diffusion pores, which should guarantee a flat flow profile and a uniform residence time for reactants through the monolith and is an improvement over randomly packed-bed microreactors in which uncontrolled fluid dynamics may generate stagnation and broader residence time distribution; 3) high thermal (200–300 °C) and mechanical stability; and 4) easy generation of a variety of catalytic active sites at the surface.

Polymer-based monolithic supports first received great attention with regards to catalytic applications in fine-chemicals synthesis.[1h,4] However, the possible swelling of these polymeric materials may cause pressure drops along the microchannel resulting in variations in the residence time for pressure-driven microreactors.[1c,5] Associated drawbacks are the typically limited mechanical resistance, lower thermal stability, chemical inertness, and non-uniformity of radial permeability. Furthermore, a complex synthesis of the functionalized active polymers is required, limiting the ease of tenability. To circumvent, at least in part, some of these disadvantages, composite materials consisting of inorganic carrier materials with incorporated polymers were designed.[1h] A highly promising alternative to these materials are the inorganic carriers. Such materials have recently received a great deal of interest, with flow-through pores at the micrometer scale and a second network of homogeneously distributed mesopores within the struts.[6] These materials were essentially designed for HPLC applications with columns featuring flow-through pores smaller than 2 μm. Although heterogeneous catalysis extensively uses silica-based materials, to the best of our knowledge, these materials have not yet been evaluated in catalytic reactions in flow conditions. The versatility of inorganic silica supports is the availability of surface silanols that are prone to react allowing the grafting of a wide variety of active organic functional groups (e.g. acidic, basic, and chelating ligands). Functionalized ordered mesoporous silica have received considerable interest for broad applications including catalysis.[7] The knowledge gained in this field appears very promising for extrapolation of the design concept of functionalized silica to their monolithic version for catalysis, which has to date not been reported.

Herein two main innovations are proposed. 1) The on-line grafting of catalytic functions on monolith silica matrices by a continuous cyclic process; 2) the first examples of catalytic reactions carried on shaped and functionalized inorganic monolith microreactors featuring flow-through pores of 9 μm and diffusion pores of 13 nm. These materials demonstrate unique hydrodynamic behavior in liquid-phase reaction processes.

Monolith samples, hereafter called MonoSil (6.3 mm diameter, ca. 0.08 g silica per centimeter length; Figure 1 a), featuring reproducible textural properties were synthesized according to a previous report.[6e] They exhibited the following characteristics:[8] average cavities of 9 μm connected through 4.3 μm windows (mercury porosimetry); skeleton thicknesses of 3 μm (SEM, Figure 1 d,e); diffusive mesopores of about 13 nm (nitrogen sorption); volume of flow-through and diffusion pores of circa 1.95 mL g^{-1} (mercury porosimetry), and 1.25 mL g^{-1} (nitrogen sorption), respectively. The total porosity and the surface area of the monoliths are 0.86

[*] Dr. A. El Kadib, Dr. R. Chimenton, A. Sachse, Dr. F. Fajula, Dr. A. Galarneau, Dr. B. Coq
Institut Charles Gerhardt Montpellier—UMR 5253 CNRS/ENSCM/UM2/UM1, 8, rue de l'Ecole Normale
34296 Montpellier cedex 5 (France)
E-mail: bernard.coq@enscm.fr

[**] We thank Christine Biolley, Daniel Brunel, Jerome Babin for experimental support, and Patrice Creux for 3D X-ray tomography examination. This work was supported by an ANR grant Institut Carnot "Chimie, Environnement et Développement Durable" (07 CARN 00301), and by 7PCRD EU funds from the Marie-Curie initial Training Network NANO-HOST (grant agreement ITN 215193-2).

Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/anie.200805580.

© 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Zuschriften

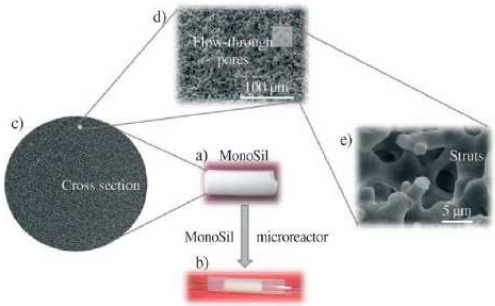
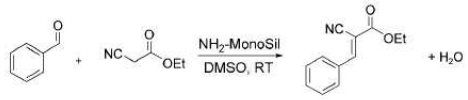
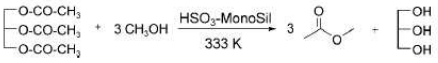


Figure 1. a) MonoSil as prepared; b) MonoSil microreactor; c) X-rays tomography of a cross section; SEM images of d) flow-though pores and e) struts.



Scheme 1. The Knovenagel reaction between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate.



Scheme 2. Transesterification of triacetine by methanol.

and 650 $m^2 g^{-1}$, respectively. The open-cell structure of MonoSil ressembles that of ceramic foams,[3b] but 100 times smaller. The MonoSil exhibits a high mechanical strength as shown by mercury porosimetry.[8] Two striking features of MonoSil are:

1) A uniform radial distribution of voids and struts, as shown by X-ray tomography (Figure 1 c), and a very narrow size distribution of windows and diffusion pores.[8] These characteristics guarantee an extremely flat flow profile and the same residence time for all reactant molecules. The flow resistance through the MonoSil can be compared to that of a microreactor packed with irregularly shaped particles of about 50 µm.[8]
2) A very short diffusion path of 3 µm in the struts. Compared to a microreactor packed with 50 µm particles (same flow resistance), the typical diffusion time scale τ is then 200 times smaller in MonoSil ($\tau = l^2/2D$, l is the diffusion length and D is the diffusion coefficient). This smaller time scale is an outstanding characteristic of the microreactor that processes bulky molecules in fine chemical synthesis.

The targeted catalysts, basic NH_2-MonoSil and acidic HSO_3-MonoSil, were prepared by grafting aminopropyltriethoxysilane or 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane through a one-step cyclic flow process, without the addition of a catalyst to avoid self-polymerization of the species to be grafted (see the Experimental Section). Nitrogen sorption isotherms of hybrid monoliths exhibit the same profile as those of parent MonoSil, with a decrease in surface area, total pore volume, and pore diameter as expected for grafted silica.[8] ^{29}Si CP MAS displays T-type resonances, demonstrating that the organosilanes are covalently bonded to the MonoSil matrix.[8] To the best of our knowledge, this is the first example of catalytic activity in post-grafted silica performed under flow conditions. The amount of grafted species was found to be 1.41 mmol g^{-1} for NH_2-MonoSil and 0.95 mmol g^{-1} for HSO_3-MonoSil. The behavior of the catalysts was evaluated in two reactions: 1) The base-catalyzed Knovenagel reaction between benzaldehyde and cyanoethyl acetate (Scheme 1); 2) the acid transesterification of triacetine with methanol (Scheme 2). These model reactions may be poisoned by their co-products, water (Scheme 1) and glycerol (Scheme 2). The former constitutes an efficient strategy for the creation of C–C bond.[9] The latter is considered as a model for the transesterification of triacylglycerol. MonoSils proved very active and selective (> 99 %) in these two kinds of reactions. In a continuous process, the long-term stability of the catalyst activity is a key point. For the two reactions, MonoSils did not show any deactivation over several hours, as examplified for the Knovenagel reaction using NH_2-MonoSil, which maintained 84 % cyanoethyl acetate conversion for at least 28 h on stream (Figure 2), exhibiting a TON (turnover number is the

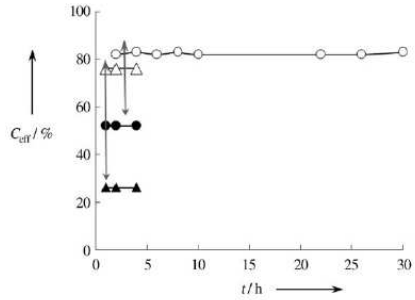


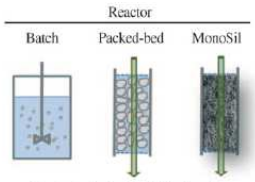
Figure 2. Conversion efficiency (C_{eff}) as a function of time and flow conditions in monolith (○, △) and packed-bed (●, ▲), for the Knovenagel (○, ●) and transesterification (△, ▲) reaction.

number of reactant moles converted per mole of catalyst) of 2280. This is an outstanding performance, as silica may suffer some textural and/or structural alterations from interaction with water.[10] The stability of the catalytic properties of NH_2-MonoSil is most likely due to the continuous exclusion of the formed water from the monolith. Fine chemicals syntheses using heterogeneous catalysts are commonly carried out in batch reactors and more recently in packed-bed microreactors.[9c] Therefore, the performances of the MonoSil catalysts (1.9 cm length, 0.160 g) were compared with a closed stirred-tank reactor (batch) and a packed-bed microreactor (4.2 mm

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Angewandte Chemie

inner diameter), both containing 0.160 g of a sieved fraction (50–100 μm) of crushed MonoSil. Batch and flow experiments have been compared in terms of conversion and efficiency (Figure 2 and Figure 3).



	Productivity [mol min^{-1} g^{-1}] × 10^5		
	Batch	Packed-bed	MonoSil
Knovenagel	24	108	178
Transesterification	2.5	28	82

Figure 3. Productivity of NH_2- and HSO_3-MonoSil in batch (powder), packed-bed (powder), and monolith reactors. The productivity in the batch reactor was compared at a similar extent of conversion as in the monolith (i.e. 84% for the reaction in Scheme 1 and 79% for the reaction in Scheme 2).[8]

It is clear in the flow mode that the MonoSil catalysts are significantly more efficient than in batch mode for the two reactions (Figure 3). HSO_3-MonoSil was 18 times more efficient in the monolith than in the batch reactor. NH_2-MonoSil was 13 times more effective in monolith than in the batch mode. Several physical and chemical factors, alone or in combination, allowed for a faster molecular flow to and from the active sites and can explain the higher efficiency of the MonoSil microreactors. These factors are:

1) A larger contact area between the reaction medium and the catalyst, owing to the large surface area of the solid in contact with the flow (convective mass transfer).
2) A much shorter diffusion path for the molecules through the struts (3 μm) compared to that through grains, which are ten times larger in size.[8] This is helpful for the reactant molecules and for the product, which will be scavenged out of the pore network faster.
3) The non-accumulation of co-products, which strongly adsorb on active sites, in the reservoir containing the reactants prevents the inhibition effect by water and glycerol in case of the model reactions. In contrast, the inhibition becomes more and more sensitive as the conversion proceeds in the batch reactor. This point is certainly of great importance.[8]

It is also noticeable that the MonoSil is more effective than the packed-bed reactor. Non-accumulation of co-products is also observed in case of packed-bed reactor, and thus the reasons for lower efficiency might be due to the first two explanations.

Herein the potential of an inorganic monolith microreactor with micrometer flow-through pores is demonstrated. With the knowledge gained in the preparation of silica monoliths,[6e] breakthroughs in catalysis can be contemplated by using monoliths designed with an independent control of the distribution of flow-through pores in the 5–50 μm range and diffusion pores (ordered or disordered) within 3 to 10 nm in size and strut thicknesses of 1–10 μm. These materials can be made catalytically active using the grafting or anchoring of acid, base, and redox functionalities. A new area will open up in the field of heterogeneous catalysis for the synthesis of fine chemicals (and microsynthesis), where mass transfer of bulky molecules is of utmost importance. In spite of their promising potentials, the loss of the catalyst's effectiveness and selectivity owing to pore clogging arising from mass transfer and site inhibition is the main limitation for the development of porous solid catalysts (including zeolites and structured mesoporous materials) for the synthesis of fine chemicals.[11] The implementation of the MonoSil reactor may circumvent these phenomena. Another potential advantage of the MonoSil type reactor compared to a batch reactor is the higher solid/liquid ratio in the reaction volume, which minimizes the risk of homogeneous side reactions. Therefore, a great future lies ahead for the use of nanostructured inorganic monolith microreactors (silica, titania, zirconia, and others) in the field of catalysis.

Experimental Section

To generate a monolith microreactor, the MonoSil rod (6.3 mm diameter, 1.9 cm length) was inserted in a heat-shrinkable PTFE tube together with two glass tubes (4 mm inner diameter) at each end, which was then placed within a heat shrinkable PTFE tube (Figure 1b). NH_2-MonoSil and HSO_3-MonoSil were prepared on the monolith that had been activated overnight at 423 K using a solution containing the precursor functionalities: aminopropyl triethoxysilane to yield NH_2-MonoSil, and 2-(4-chlorosulfonylphenyl)-ethyltrimethoxysilane to yield HSO_3-MonoSil, both in 60 mL of ethanol. Precursors were allowed to flow at a rate of 2.5 mL min^{-1} (343 K for 10 h). The amount of catalytically active precursors was about 5 molecules per nm^2 silica. NH_2- and HSO_3-MonoSil were then washed several times with ethanol, methanol/water (50:50), and acetone to recover the catalyst. The monoliths were successively dried for 2 h at RT, 2 h at 323 K, and 8 h at 273 K. The materials were characterized by chemical analyses, 3D X-ray tomography, SEM, TGA, solid-state NMR, mercury porosimetry, and nitrogen sorption. The test reactions were carried out in liquid phase and flow conditions, feeding the MonoSil and packed-bed reactors with a HPLC micropump (0.5 mL min^{-1}, 0.43 mm s^{-1}, pressure drop ca. 300 kPa). Reaction conditions for a) Knovenagel reaction: cyanoethyl acetate (0.68 mol L^{-1}), benzaldehyde (0.80 mol L^{-1}), solvent DMSO, RT; b) transesterification reaction: triacetine (0.70 mol L^{-1}), triacetine/methanol = 1:6, temperature 333 K. The concentrations of the reactants and products were determined by sampling periodically on line by using GC. For the reaction in batch, a closed stirred-tank reactor (100 mL, Autoclave Engineer, 1000 rpm) was used, fed with the reactant solution (60 mL) at the same concentration as in the flow experiments. The reaction in Scheme 1 was processed with 150 mg catalyst, reaction in Scheme 2 with 780 mg catalyst. Under these conditions, the conversion was not greatly affected by external and internal mass transfer. Solution aliquots were periodically withdrawn for GC analysis.

Received: November 14, 2008
Published online: May 28, 2009

Keywords: heterogeneous catalysis · mesoporous materials · microreactors · silica monoliths

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Zuschriften

[1] a) M. A. Mason, K. E. Price, J. L. Steinbacher, A. R. Bogdan, D. T. McQuade, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2300–2318; b) P. Watts, C. Wiles, *Chem. Commun.* **2007**, 443–467; c) B. Ahmed-Omer, J. C. Brandt, T. Wirth, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 733–740; d) K. Geyer, J. D. C. Codee, P. H. Seeberger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8434–8442; e) M. Brivio, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Lap Chip* **2006**, *6*, 329–344; f) P. Watts, S. J. Haswell, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 235–246; g) K. Jähnish, V. Hessel, H. Lowe, M. Bearns, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 410–451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 406–446; h) A. Kirschning, C. Altwicker, G. Drager, J. Harders, N. Hoffmann, U. Hoffmann, H. Shonfeld, W. Sodolenko, U. Kunz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4118–4120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3995–3997.

[2] J. A. Moulijn, Ir. M. Makkee, A. E van Dieper, *Chemical Process Technology*, Wiley, New York, **2001**.

[3] a) A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 179–270; b) M. V. Twigg, J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4166–4177.

[4] a) F. Svek, J. M. J. Fréchet, *Science* **1996**, *273*, 205–211; b) G. Jas, A. Kirchning, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5708–5723; c) M. I. Burguete, A. Cornejo, E. Garcia-Verdugo, M. J. Gil, S. V. Luis, J. A. Mayoral, V. Martinez-Merino, M. Sokolova, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4344–4350.

[5] a) N. T. S. Phan, D. H. Brown, P. Styring, *Green Chem.* **2004**, *6*, 526–532; b) S. J. Haswell, B. O. Sullivan, P. Styring, *Lab Chip* **2001**, *1*, 164–166.

[6] a) K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *139*, 1–24; b) H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, N. Tanaka, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3498–3501; c) A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, G. Puy, C. Demesmay, J.-L. Rocca, *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 844–855; d) C. D. Liang, S. Dai, G. Guiochon, *Chem. Commun.* **2002**, 2680–2682; e) J. Babin, J. Iapichella, B. Lefevre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, A. Galarneau, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1907–1917; f) H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans, B. F. Chmelka, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 591–596; g) Z.-G. Shi, L.-Y. Xu, Y.-Q. Feng, *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 4003–4007; h) T. Amatani, K. Nakanishi, K. Hirao, T. Kodaira, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2114–2119; i) Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng, L. Xu, S.-L. Da, Y.-Y. Ren, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *68*, 55–59; j) J. El Haskouri, et al., *Chem. Commun.* **2002**, 330–331; k) S. A. El-Safty, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3137–3145; l) D. Brandhuber, V. Torma, C. Raab, H. Peterlik, A. Kulak, N. Husing, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4262–4271; m) P. Y. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 994–995; n) K. Kawakami, Y. Sera, S. Sakai, T. Ono, H. Ijima, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 236–240; o) S.-F. Kim, C.-K. Shin, C.-H. Ahn, *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 201–205.

[7] a) A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391–1412; b) J. H. Clark, D. J. Macquarie, S. J. Tavener, *Dalton Trans.* **2006**, 4297–4309; c) J. A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3790–3812; d) T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037–3058; e) Z. L. Lu, E. Lindner, H. A. Mayer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543–3578; f) A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589–3614; g) D. Brunel, A. C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today* **2002**, *73*, 139–152; h) K. K. Sharma, T. Asefa, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2937–2940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2879–2882; i) E. Mathieu, A. Walcarius, *Talanta* **2003**, *59*, 1173–1188; j) D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 329–344.

[8] See the Supporting Information.

[9] a) C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, *Lab Chip* **2007**, *7*, 322–330; b) F. Costantini, W. P. Bula, R. Salvio, J. Huskens, H. J. G. E. Gardeniers, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1650–1651; c) A. R. Bogdan, B. P. Mason, K. T. Sylvester, D. T. McQuade, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1728–1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1698–1701.

[10] T. Okuhara, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641–3666.

[11] a) A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307–4365; b) A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298–312; c) E. De Vos, M. Dam, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615–3640; d) B. F. Sels, E. De Vos, M. Buntinx, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **2003**, *216*, 288–297; Y. Ono, *J. Catal.* **2003**, *216*, 406–415.

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

CHEMISTRY OF MATERIALS
Communication

Chem. Mater. **2010,** *22,* 4123–4125 4123
DOI:10.1021/cm1014064

Synthesis of Zeolite Monoliths for Flow Continuous Processes. The Case of Sodalite as a Basic Catalyst

Alexander Sachse, Anne Galarneau,*
Francesco Di Renzo François Fajula, and Bernard Coq

Institut Charles Gerhardt Montpellier - UMR 5253, CNRS/ENSCM/UM2/UM1, 8, rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier cedex 5, France

Received May 18, 2010
Revised Manuscript Received June 21, 2010

Microreactors offer attractive opportunities for their use in pharmaceutical and fine chemical syntheses. This is particularly true in the field of heterogeneous catalysis in relation with process intensification, heat and mass transfer enhancement, and continuous flow operations.[1] Among many other configurations, some nonexhaustive examples can be given: micrometer-sized open tubes with catalytic moieties grafted on the walls,[2] packed-bed reactors,[3] and monolithic reactors.[4−8] In this last family there is special interest for those featuring highly interconnected flow-through macropores in the range of 2 to 20 μm and mesopores from 5 to 15 nm. Their skeleton can be composed of a polymer[6] or an inorganic oxide.[7,8] The first reports with regard to the use of monolithic silica as a continuous flow reactor dealt with biocatalysis with immobilized enzymes (see ref 9 for a review). A recent report addressed the use of hierarchical silica monoliths grafted with acid and basic moieties as continuous flow reactors for catalysis.[8] In two model reactions, Knoevenagel condensation and transesterification, the monolithic microreactor proved to be 2 to 10 times more productive than packed-bed or batch-mode reactors, respectively. Moreover, this kind of monolith demonstrated high mechanical strength with elasticity limit $\sigma \sim 3$ MPa and elastic Young modulus $E \sim 0.5$ GPa.[10] A new challenge is given by modification of the nature of the inorganic skeleton of the monolith by means of pseudomorphic transformation leading to new structural properties to broaden the nature of the active sites.

Though the catalytic potential of zeolites has been demonstrated for a long time in the synthesis of fine chemicals,[11] their application in real processes remains scarce.[12] The main drawback is the sole presence of micropores, which imposes diffusion limitations on the reaction rate leading to clogging and sites inhibition. To overcome these limitations, there have been several approaches to either minimize the size of the zeolite crystals or to increase the pore size of zeolites. During the past decade, many efforts have been focused on the fabrication of materials combining multiscale meso- and microporosity. In a very general way, they can be obtained by embedding zeolite crystals in appropriate matrices, by growing zeolites on macro- or mesoporous substrates, or by controlled packing of zeolite nanocrystals.[13] A hierarchical micro/mesoporous catalyst can be achieved by the transformation of the silica walls of substrates into zeolite after the addition of the appropriate template[13a,e−g] or by seeding the solution with zeolite nuclei and stopping the particle growth by adding organosilanes.[14,15] In the latter case, a mesoporous sodalite has been successfully synthesized showing 10 times larger surface area as compared with sodalite with solely microporous structure.[13] Aluminosilicate sodalite (SOD) has never been extensively used as catalysts due to the size of its pores, too small to receive organic molecules (flexible aperture between 0.20 to 0.28 nm depending on the environnment[16]). However, SOD has been suggested as a catalyst for reactions in which a fast product removal is needed.[17] Hierarchical micro/mesoporous SOD was shown to exhibit higher basicity, higher catalytic activity, and higher stability than CsNaX or KAlMCM-41 for small and bulky substrates.[14]

(1) (a) Mason, M. A.; Price, K. E.; Steinbacher, J. L.; Bogdan, A. R.; McQuade, D. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2300. (b) Brivio, M.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. *Lap Chip* **2006**, *6*, 329. (c) Watts, P.; Haswell, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 235. (d) Jahnish, K.; Hessel, V.; Lowe, H.; Baerns, M. *Angew. Chem., Int. Ed* **2004**, *43*, 406.
(2) Constantini, F.; Bula, W. P.; Salvio, R.; Huskens, J.; Gardeniers, H. J. G. E.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1651.
(3) Bogdan, A. R.; Mason, B. P.; Sylvester, K. T.; McQuade, D. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1698.
(4) Avila, P.; Montes, M.; Miro, E. *Chem. Eng. J.* **2005**, *109*, 11.
(5) Khassin, A. A.; Sipatrov, A. G.; Chermashetseva, G. K.; Yurieva, T. M.; Parmon, V. N. *Top. Catal.* **2005**, *32*, 39.
(6) (a) Svek, F.; Fréchet, J. M. J. *Science* **1996**, *273*, 205. (b) Jas, G.; Kirchning, A. *Chem.—Eur. J.* **2003**, *9*, 5708.
(7) Nakanishi, K.; Soga, N. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *139*, 1.
(8) El Khadib, A.; Chimenton, R.; Sachse, A.; Fajula, F.; Galarneau, A.; Coq, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4969.
(9) Krenkova, J.; Svec, F. *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 706.
(10) Shinozaki, N.; Takahashi, R.; Sato, S.; Sodesawa, T. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *43*, 275.
(11) (a) Holderich, W.; Hesse, M.; Naumann, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 226. (b) Cejka, J.; Mintova, S. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2007**, *49*, 457. (c) Corma, A. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.
(12) Tanabe, K.; Holderich, W. *Appl. Catal., A* **1999**, *181*, 399.
(13) (a) van Donk, S.; Janssen, A. H.; Bitter, J. H.; de Jong, K. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2003**, *45*, 297. (b) Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663. (c) Hartmann, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5880. (d) Tosheva, L.; Valtchev, V. P. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2494. (e) Tao, Y.; Kanoh, H.; Abrams, L.; Kaneko, K. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 896. (f) Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Kustova, M.; Christensen, C. H. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 946. (g) Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *104*, 26. (h) Vasiliev, P.; Akhtar, F.; Grins, J.; Mouzon, J.; Andersson, C.; Hedlund, J.; Bergström, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 732.
(14) Shanbhag, G. V.; Choi, M.; Kim, J.; Ryoo, R. *J. Catal.* **2009**, *264*, 88.
(15) Serrano, D. P.; Aguado, J.; Morales, G.; Rodriguez, J. M.; Peral, A.; Thommes, M.; Epping, J. D.; Chmelka, B. F. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 641.
(16) Lee, S.-R.; Son, Y.-H.; Julbe, A.; Choy, J.-H. *Thin Solid Film* **2006**, *495*, 92.
(17) (a) Minachev, K. M.; Tagiev, D. B.; Zulfugarov, Z. G.; Kharlamov, V. V. *Russ. Chem. Bull.* **1978**, *27*, 427. (b) Ogura, M.; Morozumi, K.; Elangovan, S. P.; Tanada, H.; Ando, H.; Okubo, T. *Appl. Catal., B* **2008**, *77*, 294. (c) Khajavi, S.; Jansen, J. C.; Kapteijn, F. Catal. Today **2010**, in press.

©2010 American Chemical Society

Our goal is to design a monolithic catalytic microreactor with a skeleton formed of SOD to develop a stable and highly basic catalyst for process intensification. In addition, for performing catalysis under flow conditions, the challenge is to obtain a crack-free monolith with interconnected and uniform flow-through macropores. Some attempts were made previously to transform the amorphous silica skeleton of the above-mentioned monolith into a nanocrystalline zeolite system. A monolithic beta zeolite with hierarchical porosity was prepared by using a complicated protective transitional carbon casting of the silica monolith.[18] A beta zeolite was also fabricated by steam-assisted conversion of the amorphous silica skeleton into zeolite nanocrystals but not tested in catalysis.[19] The same approach was followed to prepare a ZSM-5 monolith,[20] which exhibited a higher performance in the cracking of large molecules than classical microporous ZSM-5. However, these ZSM-5 micro/macroporous catalysts were not evaluated as monolith microreactors but as powders in packed-bed reactors.

In this communication, we report a method for the preparation of sodalite monolith (MonoSil-SOD) for basic catalytic reactions under flow. For this we have developed a pseudomorphic transformation of a Nakanishi type silica monolith[7] into the zeolite counterpart (as we previously succeed for MCM-41 monoliths[21]), while maintaining its complete crack-free morphology allowing its use as a flow-through microreactor.

First meso/macroporous silica monolith rods (7.8 cm length, 6.14 mm diameter) were synthesized as described previously[8,21] by mixing 10 g of TEOS, 12.3 g of H_2O, 1.22 g of HNO_3 (68%), and 1.27 g of PEO (20 kDa). The resulting silica monoliths featured 6 μm macropores, 3 μm skeleton thickness, 1.75 mL/g macroporous volume, 750 m^2/g surface area, 7 nm mesopores, and a mesoporous volume of 0.96 mL/g resulting from a basic treatment at 40 °C and a calcination at 550 °C for 8 h. Second, the silica monolith (0.63 g) was impregnated with a solution prepared by dissolving NaOH (0.06 g), $NaAlO_2$ (2.16 g), and TPAOH (0.046 g, 20 wt % in H_2O) in deionized H_2O (6.02 g), to achieve a molar composition of 1 SiO_2/0.15 NaOH/2.6 $NaAlO_2$/33 H_2O/0.004 TPAOH. The impregnation is carried out in a Teflon-lined stainless steel autoclave, followed by hydrothermal treatment at 150 °C for 18 h. The monolith was then washed with water, dried at 40 °C, and calcined at 550 °C for 8 h. The monolith after pseudomorphic transformation has maintained its shape and has increased its mass from 80 mg to 100 mg per cm length, evidencing the incorporation of the aluminum. The MonoSil-SOD was cut in 1 cm pieces and cladded with a heat-shrinkable DERAY-PTFE clad for 2 h at 280 °C ended by two glass tubes to ensure the connections to the pump for flow continuous processes (Figure 1).

Figure 1. Photograph of the cladded MonoSil-SOD.

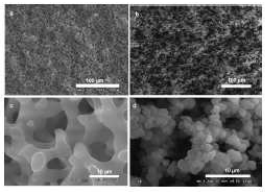


Figure 2. SEM images of (a) and (c) original monolith and (b) and (d) its pseudomorphic transformation into MonoSil-SOD.

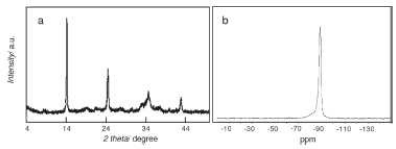


Figure 3. XRD patterns (a) and ^{29}Si MAS NMR (b) of MonoSil-SOD.

Figure 2 shows a scanning electron micrograph (SEM) of the original monolith and its pseudomorphic transformation into MonoSil-SOD. Figure 2a,b indicates the preservation of the original macroporous network, with a uniform size between 2 and 5 μm. The amorphous silica of the skeleton of the original monolith has been transformed into crystals of the size of approximately 0.5−1.5 μm, which the X-ray powder diffraction pattern of Figure 3 shows to be formed of sodalite. This crystal size corresponds to the best compromise of catalytic activity and stability for hierarchical micro/mesoporous SOD described by Shanbagh et al.[14] The small amount of TPA^+ used in the present synthesis prevents the SOD crystals from growing (as TMA^+ does for LTA and FAU crystals and as an excess of TPA^+ does for silicalite crystallization[22]), but more crucially contributes to the good stability of the monolith which remains in one piece after pseudomorphic transformation probably by controlling the distribution of crystal size inside the monolith.

The complete transformation of the amorphous silica skeleton into SOD is deduced from the absence of any bump at $2\Theta = 20°$, characteristic of amorphous silica in the XRD pattern and from the ^{29}Si MAS NMR spectra (Figure 3) featuring only a sharp peak at −91 ppm, characteristic of SOD with Si/Al ratio 1, without the broad peaks at −100 and −110 ppm of the original amorphous silica phase. ^{27}Al MAS NMR (not shown) reveals a major peak (~82%) at 59 ppm ($Al(OSi)_4$ units) indicating that the majority of Al atoms are located inside the zeolite framework. Additional small peaks at 10 ppm (~12%) assigned to octahedral Al and at 77 ppm (~4%) suggest the presence of

(18) Tong, Y.; Zhao, T.; Li, F.; Wang, Y. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4218.
(19) Lei, Q.; Zhao, T.; Li, F.; Wang, Y. F.; Hou, L. *J. Porous Mater.* **2008**, *15*, 643.
(20) Lei, Q.; Zhao, T.; Li, F.; Zhang, L.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2006**, 1769.
(21) Babin, J.; Iapichella, J.; Lefecre, B.; Biolley, C.; Bellat, J.-P.; Fajula, F.; Galarneau, A. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1907.
(22) Zhu, G.; Qiu, S.; Yu, J.; Sakamoto, Y.; Xiao, F.; Xu, R.; Terasaki, O. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1483. Bodart, P.; B.Nagy, J.; Gabelica, Z.; Derouane, E. G. *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 777. Cundy, C. S.; Forrest, J. O.; Plaisted, R. J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 143.

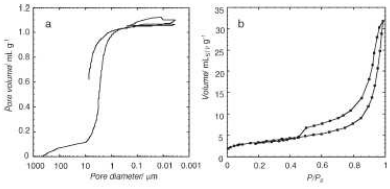


Figure 4. Mercury porosimetry (a) and nitrogen adsorption−desorption isotherm at 77 K (b) of K-MonoSil-SOD.

extraframework alumina or framework Al species located at defect sites. A small thin peak (~3%) at 81 ppm is the result of some residual salt of $Na^+[Al(OH)_4]^-$ trapped in SOD cages as sometimes obtained for zeolites synthesis at high alkalinity (LTA, LSX).

To induce strong basic sites in the MonoSil-SOD microreactor, Na^+ cations present in as-synthesized MonoSil-SOD were exchanged in flow (0.2 mL min^{-1}) for 14 h at 80 °C by K^+ cations (solution 0.5 M KCl). The resulting K-MonoSil-SOD was washed with water until no Cl^- anions were detected by $AgNO_3$ test and dried at 80 °C for 1 day before performing catalytic tests. K-MonoSil-SOD has the following molar composition: 35.4 Si/34.9 Al/3.1 Na/26.6 K evidencing the successful exchange of Na^+ by K^+ with 90% exchange capacity. A slight lack of cation (cation/Al = 0.82) confirms the presence of a small amount of extraframework alumina as suggested by ^{27}Al NMR.

The porosity of the MonoSil-SOD was examined by mercury porosimetry and nitrogen sorption (Figure 4). MonoSil-SOD exhibits a macroporous network of uniform size around 3 μm with a macroporous volume of 1.00 mL g^{-1} or 0.34 mL per cm^3 of monolith in comparison to 0.47 mL cm^{-3} for the parent MonoSil. The slightly smaller macroporosity results from the growth of the SOD crystals. Large secondary pores between 4 to 100 nm are identified by the upper volume uptake in mercury porosimetry (0.07 mL g^{-1}) and by the vertical hysteresis loop above 0.8 p/p_0 in nitrogen isotherm followed by the horizontal hysteresis loop revealing intercrystalline porosity between crystals and embedded inside the SOD crystals, respectively, probably corresponding to cracks opened up by thermal stresses during calcination.[23] The small aperture of SOD (~0.28 nm) does not allow N_2 (0.354 nm) to penetrate into the pores. Nitrogen adsorption on MonoSil-SOD occurs therefore only at the external surface of the SOD crystals. A surface of 12 m^2 g^{-1} suggests an aggregation of crystals size of 200 nm, confirmed by SEM pictures. This hierarchical pore system significantly contributes to the surface area accessible to the substrates. K-MonoSil-SOD was tested in Knoevenagel reaction, a C−C bond forming reaction, in liquid phase involving bulky substrates. Knoevenagel condensation is a key step in the preparation of several pharmaceutics including the antimalaria drug lumefantrine[24] and coumarins,[25] which are valuable products for pharmaceuticals and flavor industries. The activity of K-MonoSil-SOD is attributed to the basic sites located in the external surface of the crystals connected through large mesopores allowing diffusion and to micrometer size macropores ensuring flow through mass transfer with a low drop pressure (<4 bar). Before catalytic reaction K-MonoSil-SOD was activated for 2 h at 140 °C under reduced pressure. Knoevenagel condensation was performed between 4-isopropylbenzaldehyde (4-IPB) and ethylcyanoacetate (ECA) to give 4-isopropylstyrylethyl-cyanoacetate as product and water, using 100 mg of K-MonoSil-SOD microreactor of 1 cm length (Figure 1). A solution containing 4-IPB (4.74 g, 32 mmol) and ECA (3.07 g, 27.2 mmol) in 40 mL of DMSO was fed at 80 °C and 0.05 mL min^{-1} flow rate (2 min contact time). The steady state conversion (65%) was reached after 5 min. No loss of activity was observed during at least 200 h in flow, proving the high mechanical and chemical stabilties K-MonoSil-SOD. The interesting parameter for process intensification is the productivity of microreactor, which reaches 18 mmol h^{-1} g^{-1} without any deactivation. Near full conversion (>98%) was achieved for a 5 min contact time. In blank experiments, MonoSil impregnated with KCl solution exhibits 3−4% conversion in similar conditions. On K-exchanged micro/mesoporous SOD of 180 m^2 g^{-1}, Shanbagh et al.[14] reported a productivity of 156 mmol h^{-1} g^{-1}. Compared on a per m^2 basis, the productivity of K-MonoSil-SOD is 1.7 times larger. We may expect that only a partial transformation of silica into SOD would be beneficial for activity by generating nanosized SOD crystals and higher surface area. The same monolith crushed as 50−100 μm particles was 2 times less productive when tested in packed-bed reactors.

In summary, a synthetic method has been established for the fabrication of zeolite monoliths with a hierarchical pore system by pseudomorphic transformation of a meso-/macroporous silica monolith. The preservation of the crack-free body of the monolith as well as the homogeneous macroporous network account for a successful use as a basic catalyst for reactions in liquid phase under flow conditions. Sodalite monoliths could replace catalysts that are damaged during catalysis, especially for those where water is formed. The pseudomorphic transformation of monoliths should be easily extended to other zeolites with high alumina content such as LTA and LSX and would contribute to the development of flow processes not only in catalysis but also for different processes like ion-exchange, trapping of radioactive elements (Cs, Sr) or ultrarapid pressure swing adsorption for air-separation processes.

Acknowledgment. This work was supported by 7PCRD EU funds from the Marie-Curie initial Training Network NANO-HOST (grant agreement ITN 215193-2).

(23) Llewellyn, P. L.; Grillet, Y.; Patarin, J.; Faust, A. C. *Microporous Mesoporous Mater.* **1993**, *1*, 247.
(24) Beutler, U; Fuenfschilling, P. C.; Steinkemper, A. *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 341.
(25) Rodriguez, I.; Iborra, S.; Rey, F.; Corma, A. *Appl. Catal., A* **2000**, *194*, 241.

Microporous and Mesoporous Materials 140 (2011) 58–68

Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactors

Alexander Sachse [a], Anne Galarneau [a,*], François Fajula [a], Francesco Di Renzo [a], Patrice Creux [b], Bernard Coq [a]

[a] Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS/UM2/ENSCM/UM1, ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France
[b] University of Pau, UMR 5150 CNRS-Total-UPPA, Avenue de l'université, 64013 Pau Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 July 2010
Received in revised form 26 October 2010
Accepted 26 October 2010
Available online 12 November 2010

Keywords:
Monolith in catalysis
Zeolite monolith
Monolithic reactor
Catalysis in flow
Microreactors

ABSTRACT

Silica rod monoliths of 6 mm diameter and 1–5 cm length were obtained by phase separation between silica gel and water in presence of aqueous soluble polyethylene oxide (spinodal decomposition). They exhibit a three-dimensional network of uniform flow-through macropores with adjustable size between 5 and 25 μm. The skeleton of the monolith has a thickness comparable to the size of the macropores and is composed of amorphous silica with a mesoporosity adjustable between 7 and 35 nm. These monolith rods, called MonoSil, were cladded and used as continuous flow catalytic microreactors after introduction of the active sites, via grafting of organic functions, as sulfonic acid groups (HSO_3-MonoSil) and inorganic species, as aluminium oxide (Al-MonoSil); or via the transformation of the amorphous silica skeleton into MCM-41, ZSM-5 and zeolite A (LTA-MonoSil) by a pseudomorphic transformation process with the preservation of the macroporous network. LTA-MonoSil was used in catalysis after cationic exchange of the former Na^+ cations with K^+ cations to yield to K-LTA-MonoSil exhibiting strong basic sites. The catalytic behavior of these modified monoliths was evaluated as continuous flow microreactors for the triacetine transesterification, the Diels–Alder reaction and the Knoevenagel condensation. These monolithic reactors demonstrated higher productivities than batch or packed-bed reactors for the described reactions.
© 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

As an alternative to batch reactors, continuous flow microreactors offer the potential of overcoming the problems associated with the deactivation of catalytic sites by the accumulation of by-product and allow safer process operations. In many cases unexpected high yields, selectivities and productivities are obtained. Monolithic bodies represent a special case of high interest in the family of microreactors. The first monolithic microreactors were made of polymers [1,2] and more recently of silica [3]. Since 1991, monolithic bimodal porous silica gels with continuous macropores and mesopores have been prepared from silicon alkoxides by gelation of the transitional structures of the phase separation [4]. These silica structured monoliths with 1–2 μm flow-through macropores and 10 nm mesopores within the 0.5–1 μm skeleton demonstrated remarkable properties in high-speed high performance liquid chromatography and developed ~13 bars of backpressure [5–7].

It was therefore of interest to explore the potential of such materials in catalysis. As these materials consist of silica, their surface can be readily functionalized with catalytic sites. In a pioneering study [3], bimodal silica monoliths with macropores of 5 μm and aminopropyl functionalized surfaces used as continuous flow microreators demonstrated remarkable productivities in the base catalyzed Knoevenagel condensation and developed low backpressure (>5 bars). Control experiments performed with the same crushed material in a batch reactor provided evidence that the reaction is not affected by internal diffusion and that the advantage of the monolithic reactor was associated with minimized retention of reaction products.

In the present paper, we review three strategies which allow to functionalize these monoliths for their use in catalysis: the grafting of inorganic functions, the grafting of organic functions and a more challenging route consisting in the pseudomorphic transformation of the silica monolith skeleton into zeolites.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of materials

2.1.1. Silica monolith, MonoSil

46.3 g H_2O and 4.6 g HNO_3 (68%) were mixed for 15 min at 0 °C and 4.79 g PEO (20 or 35 kDa) was added and stirred for 1 h. Then 37.7 g TEOS were added and the mixture stirred for 1 h. The resulting solution was poured into PVC tubes of 10 cm length and 8 mm

* Corresponding author.
E-mail address: anne.galarneau@enscm.fr (A. Galarneau).

1387-1811/$ - see front matter © 2010 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.044

internal diameter and was kept at 40 °C for 3 days. The monoliths were then washed in water and treated in an ammoniac solution (0.1 M) at 40 °C for 20 h. The monoliths were then dried at 40 °C for 24 h and calcined at 550 °C for 8 h. These parent silica monoliths were hereafter named as MonoSil. The as-prepared monoliths were cut in elements of 1 or 2 cm length for further studies and cladded before to be used in catalysis, or in some cases to allow additional post-treatment in flow, with a heat-shrinkable DERAY-PTFE clad for 2 h at 280 °C, and ended by two glass tubes to insure the connections to the pump for flow continuous processes (Fig. 1).

2.1.2. Alumina grafting on MonoSil

The alumina grafting was performed on uncladded calcined MonoSil (12 cm length, 6 mm diameter, 0.96 g, 0.016 mol silica) in a batch reactor and activated for 2 h at 150 °C under reduced pressure. Then aluminium sec-butoxide (29 g, 0.028 mol) and triethylamine (1.38 g, 0.009 mol) were added in a flask containing the monolith in anhydrous toluene (120 mL) at 85 °C, and stirred gently for 8 h (molar composition: $SiO_2/(^{sec}BuO)_3Al/NEt_3$, 1/1.8/0.8). The resulting monoliths were washed with toluene, and then stirred gently for 1 day in ethanol (20 mL) and H_2O (0.2 mL). The Al-MonoSil were then dried at 40 °C for 1 day and then calcined at 550 °C for 8 h.

2.1.3. Synthesis of LTA-MonoSil

A first solution was prepared by mixing 710 g H_2O, 117 g TPAOH (20 wt%), 13.8 g NaOH and 158.9 g silica (Aerosil 200, Degussa). The mixture was shaked at 25 °C for 1 h and aged for 16 h at 100 °C. The silica monolith (7.8 cm, 6 mm diameter, 0.63 g) was then impregnated with a solution prepared by dissolving in distilled H_2O (6.02 g), 0.369 g of the first solution with NaOH (0.06 g) and $NaAlO_2$ (2.16 g) to achieve a molar composition of $SiO_2/NaOH/NaAlO_2/H_2O/TPAOH$:1/0.15/2.6/33/0.004. The impregnation was carried out in a Teflon-lined stainless steel autoclave, followed by hydrothermal treatment at 100 °C for 18 h. The monolith was then washed several times with water until neutral pH. The material was dried at 40 °C and calcined at 550 °C for 8 h. The Na^+ cations present in the as-synthesized LTA-MonoSil (1 cm length, 6 mm diameter, 100 mg) were exchanged with K^+ cations (solution 0.5 M KCl) in flow (0.2 mL min^{-1}) for 14 h at 80 °C. A schematic for the apparatus used for the dynamic cationic exchange in flow is shown in Fig. 1. The resulting material was washed with water until no Cl^- anions were detected by $AgNO_3$ test and dried at 80 °C for 1 day. LTA-MonoSil (1 cm length, 6 mm diameter) was also exchanged with Ca^{2+} to perform nitrogen sorption at 77 K, as Na-LTA does not allow nitrogen to penetrate into its pores. The exchange was performed on 100 mg of crushed Na-LTA-monolith with a 0.5 M $CaCl_2$ solution in a batch reactor at 1000 rpm stirring rate at room temperature with 20 mL of solution. The cation-exchange was repeated three times for 4 h. The resulting Ca-LTA-MonoSil was washed and dried. The uncladded monolith was then calcined at 550 °C for 8 h before to perform nitrogen sorption.

2.1.4. Synthesis of ZSM-5-MonoSil

The synthesis of ZSM-5-MonoSil followed to the same protocol as carried out for LTA-MonoSil with a synthesis mixture of molar composition $SiO_2/NaOH/NaAlO_2/H_2O/TPAOH$:1/0.15/0.09/33/0.004 (corresponding to a Si/Al ratio of 12), and a duration of 24 h at 150 °C.

2.1.5. HSO_3-grafting on MonoSil

Prior to be functionalized, the MonoSil was activated at 150 °C under reduced pressure. HSO_3-MonoSil (2 cm length, 6 mm diameter, 160 mg) was elaborated by circulating (2.5 mL min^{-1}) and recycling a solution containing 2-(4-chlorosulfonylphenyl)ethyltriethoxysilane (corresponding to 5 molecules nm^{-2} of MonoSil) in toluene (60 mL) at 70 °C for 10 h. The corresponding amount of grafting agent for a monolith of 550 m^2 g^{-1} was 0.802 mmol (0.521 g of a solution of 50 wt% in CH_2Cl_2). A schematic for the apparatus used for the grafting post-treatment in flow is shown in Fig. 1. HSO_3-MonoSil was then washed several times with ethanol, methanol–water (50:50) and acetone to recover the catalyst. The monolith was successively dried for 2 h at RT, 2 h at 50 °C, and 8 h at 100 °C.

2.2. Characterization

The physico-chemical properties of the monoliths were characterized by XRD, nitrogen sorption, NH_3 and pyridine sorption, scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion, MAS NMR spectroscopy and X-ray microtomography. X-ray microtomograph Skyscan 1172 was used to analyze the inner morphology of the monoliths. It produces images with up to 8000 × 8000 pixels in every slice and down to 0.7 μm isotropic detail detectability. Raw projections were converted into TIFF image stacks using NRecon. The resulting files, image stacks were visualized using Avizo Fire Edition to predict several critical flow properties from visualiza-

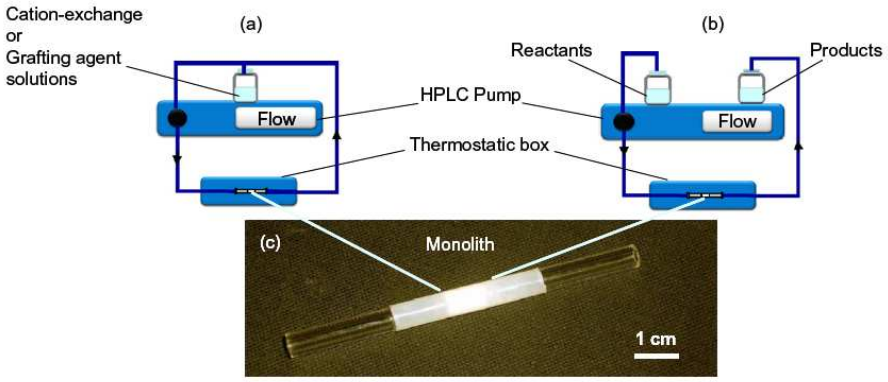


Fig. 1. Schematic representation of the flow process for (a) the monolith functionalization by organic species, (b) the catalysis in flow and the dynamic cationic exchange and (c) picture of the cladded monolith.

tion. Computed Tomography Porosity allows the determination of the homogeneity of local porosity virtually sampled on the whole plug. Each virtual sample is assumed to be a representative elementary volume considering extracted sub spaces of this volume with similar properties. The local porosity variation is analyzed on the outline of the plug and in the center of the monolith. XRD patterns were taken on a Bruker AXS D8 diffractometer by using CuKα radiation and Ni filter. The adsorption–desorption isotherms of nitrogen at 77 K were determined using a Micromeritics ASAP 2010 instrument. The amount and distribution of the acid sites of the materials was monitored by temperature programmed desorption of NH_3 on a home-made apparatus on powder samples. The type of acidity (Lewis and/or Bronsted) of the sample was tested by pyridine adsorption on self-supported pellets of 15 mg and 1.3 cm^2 surface previously activated at 450 °C and then cooled down to 150 °C. Pyridine adsorption (15 mbar) was performed at 150 °C to avoid pyridine physisorption and the excess of pyridine was evacuated under vacuum before recording FTIR spectra using a Vector 22 instrument. After pyridine adsorption, the sample was outgassed stepwise from 200 to 400 °C. The morphology of the monoliths was determined using Hitachi S-4500 I SEM. Mercury porosimetry experiments were carried out with Micromeritics Autopore 9220 equipment. The ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra were recorded on a Varian VNMRS 400 MHz solid spectrometer with 7.5 mm rotors. For ^{29}Si MAS NMR a one pulse decoupled proton was applied with a $\pi/6$ pulse and 60 s recycling delay and a rotation at 5 kHz. For ^{27}Al MAS NMR a one pulse with proton decoupled was applied with a $\pi/12$ pulse and 60 s recycling delay and a rotation at 20 kHz.

2.3. Catalytic experiments

2.3.1. Diels–Alder reaction

The cladded Al-MonoSil (1 cm length, 80 mg) was activated at 150 °C under reduced pressure prior to catalysis. The reaction mixture was composed of cyclopentadiene (0.066 g, 1 mmol) and crotonaldehyde (0.056 g, 1 mmol) in 20 mL dehydrated CH_2Cl_2. This solution was flowed with a HPLC micropump (flow: 0.2 and 0.5 mL min^{-1}) through the Al-MonoSil at 37 °C. A schematic for the apparatus used for catalysis in flow is shown in Fig. 1. Concentrations of reactants and products were determined by sampling on line to a GC periodically. For the sake of comparison, the reaction was carried out in a batch reactor (round bottom flask, 100 mL with magnetic stir bar of 1 cm length) with a 50–100 μm sieved fraction of Al-MonoSil (mass: 80 mg) at 1000 rpm loaded with cyclopentadiene (0.066 g, 1 mmol) and crotonaldehyde (0.056 g, 1 mmol) in 20 mL dehydrated CH_2Cl_2.

2.3.2. Triacetine transesterification

The HSO_3-MonoSil (2 cm length, 160 mg) was activated at 150 °C for 2 h under reduced pressure prior to catalysis. The reaction mixture was composed of triacetine (0.70 mol L^{-1}) in methanol (methanol/triacetine = 6). This solution was flowed with a HPLC micropump (flow: 0.5 mL min^{-1}) through the HSO_3-MonoSil at 60 °C (Fig. 1). The experiments in the batch reactor (round bottom flask, 100 mL with a magnetic stir bar of 1 cm length) were performed using a crashed and sieved fraction (50–100 μm) of the HSO_3-MonoSil (160 mg) and triacetine (14 mmol) in MeOH (20 mL) at 1000 rpm.

2.3.3. Knoevenagel reaction

The K-LTA-MonoSil (1 cm length, 100 mg) was activated at 140 °C for 2 h under reduced pressure prior to catalysis. The reaction mixture was composed of 4-isopropylbenzaldehyde (4-IPB, 4.74 g, 32 mmol) and ethylcyanoacetate (ECA, 3.07 g, 27.2 mmol) in 40 mL DMSO. This solution was flowed with a HPLC micropump (flow: 0.05 mL min^{-1}) through the K-LTA-MonoSil at 80 °C (Fig. 1).

3. Results and discussion

3.1. Parent MonoSil

The general conditions for the synthesis of MonoSil were inspired by the various recipes published by the Nakanishi's group [4–6]. Hierarchical meso-/macroporous silica monolith rods of around 8 cm length and 6 mm diameter were thus obtained thanks to a well controlled mechanism of phase separation (spinodal decomposition) between silica and polyethylene oxide in water where the rate of phase separation is similar to the rate of silica gelification. The molecular weight of the PEO polymer affects the size of the macropores and the thickness of the skeleton. Using a PEO polymer of 20 or 100 kDa (while keeping the same EO chain/Si molar ratio of 0.60) leads to an increase of the macroporosity from 6 to 20 μm and an increase of the skeleton thickness from 3 to 8 μm (Fig. 2a and b). The macroporous volume determined by mercury porosimetry (see Section 3.4) varies from 1.75 to 2.2 mL g^{-1}. The temperature of the secondary basic treatment drastically influences the size of the mesopores and therefore the surface area, without changing the macropore network [8]. An increase of the temperature from 40 to 150 °C leads to an increase of pore diameter from 7 to 35 nm and a sharp decrease of surface area from 750 to 40 $m^2 g^{-1}$. Mesopore volume decreases from 0.96 to 0.26 mL g^{-1}, respectively (Fig. 2c and d). At 80 °C, the surface area is around 400 $m^2 g^{-1}$ with a mesopore size of 15 nm, and at 100 °C the surface area decreases to 100 $m^2 g^{-1}$ for a mesopore size of 19 nm.

X-ray tomography (Fig. 3) was used to analyze the homogeneity and the isotropy of the macroporous network of the whole monolith in order to complement mercury porosimetry, which is supposed to reveal only the smallest macropore size (windows) present in the material [9]. From SEM pictures observation, it appears that the macropore network of the monolith is formed by a succession of pore windows and larger cavities. The difference between windows and cavities size is of prime importance as it will influence the anisotropic distribution of the hydraulic conductivity affecting locally the flow. The flow is influenced by the plug homogeneity and isotropy. The measured properties (Table 1) calculated from X-ray tomography images extracted from different positions (Fig. 3) in monoliths presenting three different macropore sizes clearly indicate a single centered monomodal distribution, thus a homogeneous macroporous network. As an example, for a monolith with an average macropore diameter of 5.2 μm, the largest pore diameter is 8 μm and the lowest pore diameter 3 μm, which indicates a narrow pore size distribution. It is interesting to note that the average macropore size found by X-ray tomography is equivalent to the one found by mercury porosimetry (5.7 μm). This indicates that the intrusion mechanism of the mercury in this macropore network is somehow similar as if the pores were independent cylinders (Washburn–Laplace law). This result therefore confirms the homogeneity of the macroporous network. The isotropic index (Table 1) calculated from X-ray tomography images shows permeabilities up to a few percent, which is a very low value, indicating an isotropic macroporous network. Therefore the tested monoliths are very homogeneous and isotropic materials, leading to a flow which is completely independent of the direction. As no cracks were found, the flow within these monoliths should be independent of the direction and the location, which makes these materials ideal for flow processes.

The pseudomorphic transformation in the presence of cetyltrimethylammonium (CTAB) surfactant in sodium hydroxide media

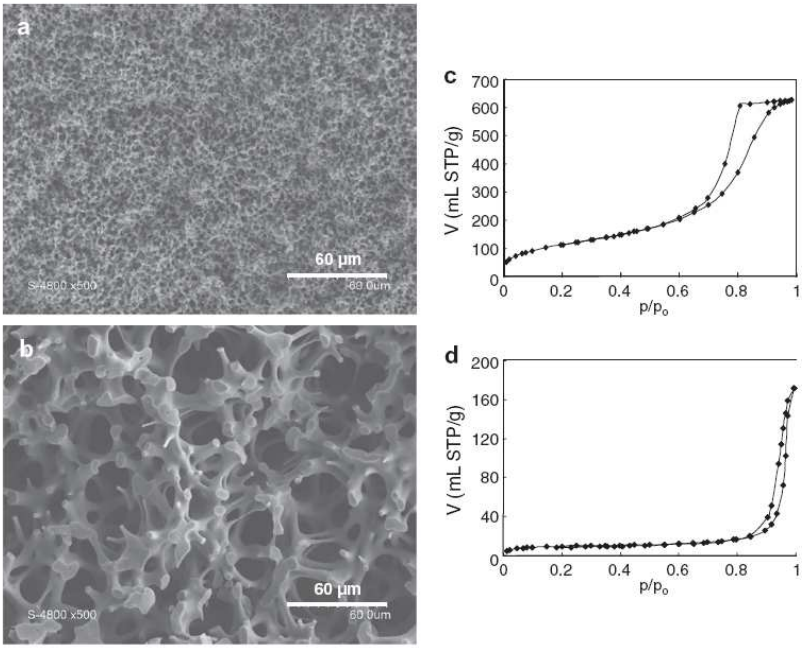


Fig. 2. SEM pictures of silica monoliths obtained with PEO 20 kDa (a) and PEO 100 kDa (b). Nitrogen sorption isotherms at 77 K of silica monoliths after a basic treatment at 40 °C (c) and 150 °C (d).

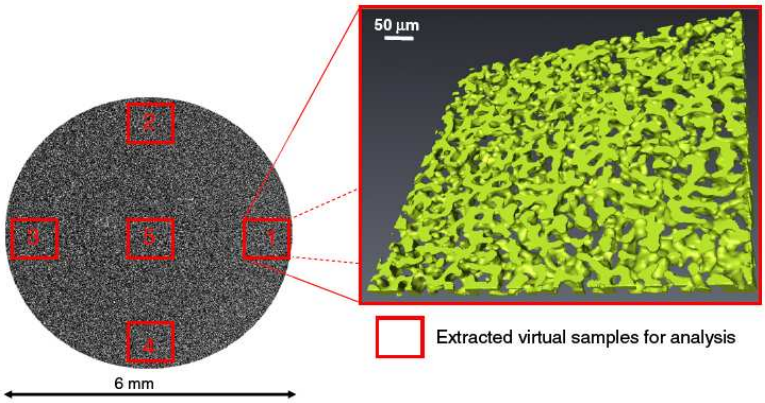


Fig. 3. Virtual plug sampling used to specify homogeneity and isotropy of the macroporous network on the whole section (6 mm) of a monolith by X-ray tomography. Inset a 10 µm thickness slices of the most permeable silica monolith prepared with PEO 100 kDa.

was applied with success in order to yield an ordered mesoporous silica monolith of MCM-41 type (Fig. 4) [10]. The key point in this pseudomorphic transformation is to adapt the alkalinity in order to adjust the rate of silica dissolution in monolith to that of MCM-41 formation. In comparison with the pseudomorphic transformation of 5 µm silica beads into the MCM-41 counterpart [11], it was necessary to decrease drastically the alkalinity due to the higher reactivity of the silica surface within the monolith towards dissolution. This observation helped us to solve a similar situation in the case of pseudomorphic transformation of monolith into zeolites (vide infra). The MCM-41 like monolith was not yet evaluated in catalysis.

3.2. Al-MonoSil

The grafting of aluminium oxide on a silica monolith featuring 550 $m^2 g^{-1}$ and 10 nm pore size leads to a Al-MonoSil with a sur-

Table 1
Physical properties measured or calculated from virtual plugs by X-ray tomography.

Physical properties	Monolith 1 (16 μm[a])	Monolith 2 (10.6 μm[a])	Monolith 3 (5.7 μm[a])
Average pore diameter (μm)	18	9.6	5.2
Min pore diameter (μm)	10	7	3
Max pore diameter (μm)	25	14	8
CT porosity (%)	50.4	44.2	40.1
Spatial homogeneity $\mathrm{Max}(\mathrm{porosity}_i - \mathrm{porosity}_5)_{i=1,2,3,4}$ (%)	±1	±1	±1
Fractures	No	No	No
Isotropy index $\mathrm{Max}(k_i - k_j)_{i,j=xx,yy,zz}$	5%	6%	7%

[a] Average macropore diameter determined by mercury intrusion with Washburn–Laplace law.

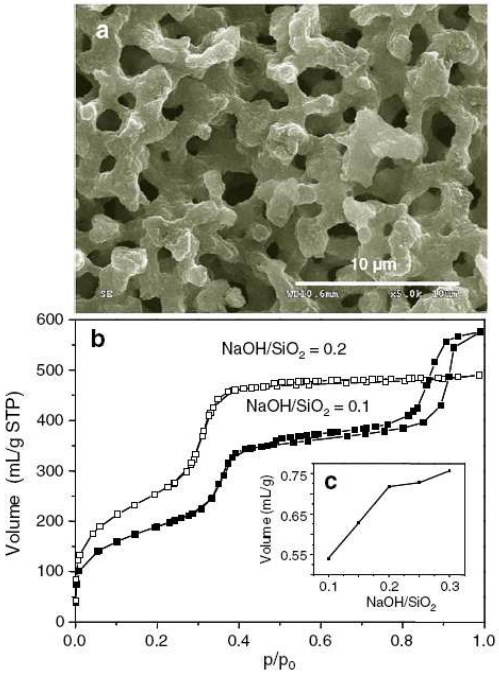


Fig. 4. MCM-41-MonoSil: (a) SEM picture; (b) nitrogen sorption isotherms at 77 K after a pseudomorphic transformation performed with 0.1 and 0.2 NaOH/Si molar ratio and (c) influence of the NaOH/Si molar ratio on the mesopore volume of the MCM-41-MonoSil.

face area of 450 $m^2 g^{-1}$, a pore size of 9 nm and a pore volume of 0.89 mL g^{-1} (Fig. 5). The Al-MonoSil features a Si/Al ratio of 6.5 in the whole monolith as evidenced by EDX measurement and chemical analysis. Ammonia TPD experiments lead to an acid site density corresponding to 0.73 mmol g^{-1}. The TPD profile (Fig. 5) reveals a broad distribution of acid strengths, with a maximum temperature of desorption around 220 °C, characteristic of moderate acid strength, but a significant contribution (~10%) of strong sites associated with a temperature of ammonia desorption higher than 350 °C. Infrared spectroscopy of adsorbed pyridine shows that the acid sites are mainly of Lewis type (as evidenced by the intense peak characteristic of coordinated pyridine at 1453 cm^{-1}) with a small, but definite, contribution of Bronsted sites (characteristic signal at 1546 cm^{-1}) (Fig. 5). The acidity featured by the Al-MonoSil is of the same type as the one exhibited by Al-MCM-41 materials prepared by grafting Al on MCM-41 material using the same method [12]. These materials showed good activity in Diels–Alder reactions catalyzed by moderately acid sites. The Diels–Alder reaction is an important and widely used reaction to synthesize cyclic compounds in organic synthesis. In pharmacy, the regioselectivity of the Diels–Alder reaction is used for the synthesis of several antibiotics, such as bisanthroquinone antibiotic BE43472B [13].

The catalytic behavior of Al-MonoSil was evaluated in the liquid phase Diels–Alder condensation of cyclopentadiene with crotonaldehyde at 37 °C. For flow rates of 0.2 mL min^{-1}, the Al-MonoSil gave an initial conversion of 100% followed by a decrease of conversion with time before reaching a steady state level after 3 h at 55% crotonaldehyde conversion (Table 2). The initial decrease of activity is probably due to the inhibition of the strongest acid sites interacting with di-radical transition states. At steady state a productivity of 4.1 mmol $h^{-1} g^{-1}$ is obtained with a high stereoselectivity (endo/exo = 9/1). At higher flow rates (0.5 mL min^{-1}) the steady state is reached after 50 min leading to a constant conversion of crotonaldehyde of 40%, corresponding to a productivity of 7.5 mmol $h^{-1} g^{-1}$. In literature, in batch reactor under similar conditions, Al-MCM-41 led to 60% conversion, but with a very different endo/exo selectivity ratio (endo/exo = 1.06) [12]. The higher stereoselectivity towards the endo form obtained with Al-MonoSil is similar to the one obtained with ionic liquids in dichloromethane featuring weak Lewis acidities [14]. The endo form is generally favored if some interactions exist between the carbonyl and the π bond, which is forming. Furthermore, the endo/exo selectivity has been attributed to solvophobic interactions that generate an "internal pressure" and promote the association of the reagents in "solvent cavities" during the activation process [15]. In the Al-MonoSil these solvent cavities could be represented by the macropores in the monolith, which are not present in Al-MCM-41 [12] and could thus explain the higher stereoselectivity towards the endo-isomer.

As comparison, in a batch reactor the use of crushed Al-MonoSil grains reached 50% crotonaldehyde conversion after 3 h reaction, corresponding to a productivity of 1.3 mmol $h^{-1} g^{-1}$, with an endo/exo ratio of 9/1. The use of Al-MonoSil in continuous flow conditions improves significantly the productivity of the process by a factor of 2–3. Because of the macroporous system within the Al-MonoSil, its use in the Diels–Alder reaction for the formation of bulky substrates is promising. It is to note, that an increase in the amount of aluminium oxide by a factor of two in the grafting process of MonoSil, leads to a slight increase in acidity (0.88 mmol g^{-1}), but also to the apparition of some cracks at the outer surface of the monolith, which renders this monolith unusable for catalysis in flow applications.

3.3. HSO_3-MonoSil

The HSO_3-MonoSil exhibits an acidity of 1.30 mmol g^{-1}, a surface area of 440 $m^2 g^{-1}$ and a mesoporous volume of 0.80 mL g^{-1} with a pore diameter of 11 nm. HSO_3-MonoSil was used in the transesterification of triacetine with methanol, which represents a model reaction for the transesterification of triglycerides [3]. The advantage of using a flow process for this kind of reaction is the continuous removal of the strongly adsorbed glycerol co-product, which increases the yield of the reaction. At 60 °C and a flow rate of 0.5 mL min^{-1}, HSO_3-MonoSil allows a constant conversion of 79%. The productivity of HSO_3-MonoSil catalyst was 49.2 mmol $h^{-1} g^{-1}$ (Table 3). A 50–100 μm sieved fraction of crushed HSO_3-MonoSil (160 mg) was packed in a fixed-bed reactor

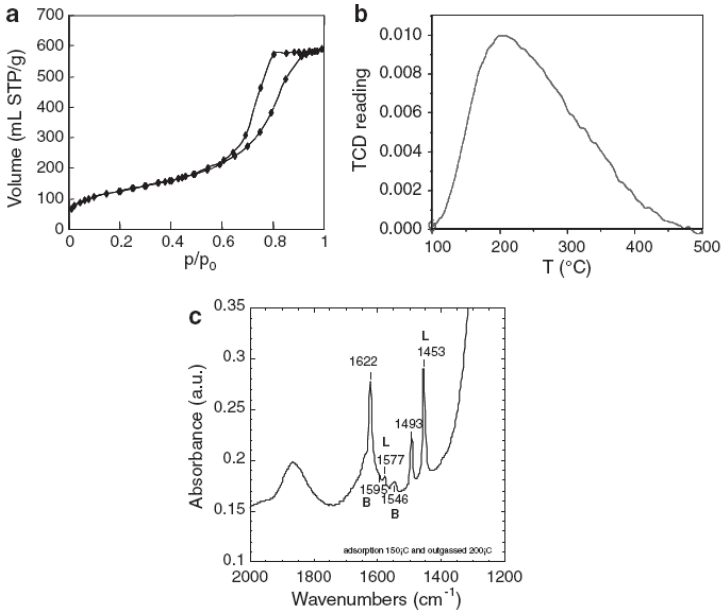


Fig. 5. Al-MonoSil: (a) nitrogen sorption isotherm at 77 K; (b) TPD of NH_3 and (c) FTIR of pyridine adsorbed on Al-MonoSil.

Table 2
Catalytic results for the Diels–Alder condensation of cyclopentadiene with crotonaldehyde over Al-MonoSil catalyst, in batch (crushed form) and in monolith form at different flow rates.

Reactor	Flow rate (mL min^{-1})	Stirring rate (rpm)	Conversion (%)	Productivity (mmol h^{-1} g^{-1})	Endo/exo
Batch[a,b]	No	1000	50 (3 h)	1.3	9
Al-MonoSil[b,c]	0.2	No	55	4.1	9
Al-MonoSil[b,c]	0.5	No	40	7.5	9

[a] Description of batch reactor: round bottom flask (100 mL) filled with 20 mL solvent. Agitation with magnetic stir bar (1 cm).
[b] Reaction temperature: 37 °C; solvent: CH_2Cl_2 (20 mL); 1 mmol cyclopentadiene and 1 mmol crotonaldehyde; mass catalyst: 80 mg.
[c] Conversion at steady state conditions.

(4.2 mm inner diameter). A lower conversion (22%) was achieved, resulting in a lower productivity of 16.7 mmol h^{-1} g^{-1} due to likely different permeability of the plug and therefore of the resulting flow. Phases flow are usually described by the traditional Darcy's law and characterized by the permeability concepts. During imbibition in porous media, this event corresponds to the displacement of a non-wetting phase (gas) by a wetting phase (liquid). The interfaces between the non-miscible phases (arc and terminal menisci) propagate in the porous media depending to inner pore morphology, fluid–fluid and fluid–solid interactions (respectively interfacial tension and wettability). The flow properties are intrinsically dependant on hypothetic fracture size, pore size distribution and connectivity. In this way, it is very intuitive to deduce that a monolith and the same crushed plug have got necessarily different flow properties. The monolith is more permeable than the whole configurations we may obtain with crushed plug. This result demonstrates the advantage of carrying out the reaction in the original monolith form for flow processes due to the highly homogeneous macroporous system present in the monolith in comparison with a packing of particles. The crushed HSO_3-MonoSil catalyst (160 mg) was also tested in a batch reactor. The productivity of 1.7 mmol h^{-1} g^{-1} at ca 80% conversion was much lower as compared to the monolith in flow.

Table 3
Catalytic results for the transesterification of triacetine with methanol over HSO_3-MonoSil catalyst in batch and packed-bed reactors (crushed form) and in monolithic form.

Reactor	Flow rate (mL min^{-1})	Agitation rate (rpm)	Conversion (%)	Productivity (mmol h^{-1} g^{-1})
Batch[a,b]	No	1000	80 (4 h)	1.7
Packed-bed[b,c]	0.5	No	22	16.7
HSO_3-MonoSil[b,c]	0.5	No	79	49.2

[a] Description of batch reactor: round bottom flask (100 mL) filled with 20 mL solvent. Agitation with magnetic stir bar (1 cm).
[b] Reaction temperature: 35 °C; solvent: methanol; triacetine (0.70 mol L^{-1}); triacetine/methanol: 1:6; masse catalyst: 160 mg.
[c] After 15 min in flow, the conversion remained stable for at least 4 h.

These two examples of catalytic reactions performed using Al-MonoSil and HSO_3-MonoSil illustrate the interest of macroporous silica monoliths as catalytic microreactors. This is due to the homogeneity and the isotropy of the macropore network, which is not

the case for other kind of monoliths formed by nanocasting of latex particles [16], polyurethane foams [17] or emulsions [18]. In the later, the macroporosity is built up by a succession of wide cages and very small apertures, a geometry which is less favorable for an optimum mass transfer and pressure drop [8], than a more isotropic and homogeneous porous system. Another advantage of Nakanishi-type monoliths is their high mechanical strength, with an elasticity limit $\sigma \sim 3$ MPa and an elastic Young modulus $E \sim 0.5$ GPa [19] compared to materials with similar porosities and pore sizes. This stability can be ascribed to both the homogeneity of the macropore network and the chemical nature of the skeleton. The ratio between their skeleton thickness and their size of macropores, which is quite similar, is also important for their mechanical stability. It was shown that the elasticity limit for porous material depended on the square of the ratio wall-thickness/pore-diameter and the Young modulus on the cube of the ratio wall-thickness/(wall-thickness + pore-diameter) [20,21]. Therefore, Nakanishi-type monoliths should be mechanically more resistant than the previously mentioned monoliths as well as the novel very well-ordered macro/mesoporous silica monoliths obtained using triblock copolymer ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) showing a skeleton thickness of less than 1 μm for 10 μm macropores size [22].

3.4. Zeolitic monoliths

Grafted organic catalytic functions are undoubtedly of interest, but the problem of their stability under certain conditions such as high temperatures or basic media makes the use of purely inorganic catalyst very attractive. Among inorganic catalysts, the potential of zeolites has been widely demonstrated for a long time [23–25]. LTA, FAU, MFI and MOR are among the zeolite types most used in industrial and commercial processes [26]. Their application in fine chemical synthesis remains however limited as the sole presence of micropores imposes limitations on the reaction rates leading to clogging and sites inhibition [27]. Furthermore, the small grain size (usually less than 5 μm) with irregular shape does not allow their direct use in packed-bed reactor for flow processes. Thus, zeolites are mostly used as particles of composite materials where crystals are mixed with some binders, for instance alumina or clays (kaolinite) [28], which are not always inert in catalytic reactions. Research efforts are still aiming at producing zeolite crystal morphologies enabling their use in flow processes without any additives. In this context, the synthesis of zeolite monoliths for applications in fine chemical synthesis represents an indisputable challenge.

3.4.1. ZSM-5 monoliths

Some attention was recently focused on the direct synthesis of rigid self-supporting zeolite monoliths exhibiting a new kind of porosity generated by the presence of an interconnected macroporous network. A ZSM-5 (MFI type) monolith with large macropores (~400 μm) has been obtained by using a monolithic polyurethane foam as template [29]. This catalytic body led to higher selectivities and activities in the methanol to light olefins process compared to its pelletized counterpart. However, for the synthesis of fine chemicals in liquid phase smaller macropores and thinner walls allowing short diffusion paths are preferable.

The transformation of the amorphous skeleton of the Nakanishi-type silica monolith into ZSM-5 nanocrystals has been attempted by steam-assisted conversion by Lei et al. [30]. The resulting ZSM-5 like body with macro and micro porosity exhibited a higher performance in the cracking of large molecules than classical microporous ZSM-5 powders. However, this ZSM-5 body was not evaluated as a self-standing monolith but as crushed powder in a packed-bed reactor.

The reproduction of the Lei et al. synthesis recipe led effectively to a ZSM-5 monolith with however, a partial dissolution of the core of the monolith making it not suitable as structured reactor. In order to overcome this limitation we decided to adopt a new procedure consisting in the pseudomorphic transformation of the silica

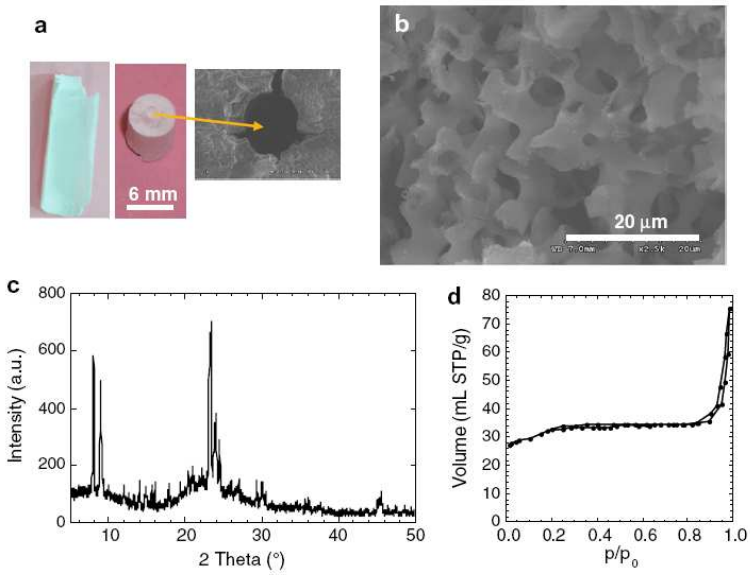


Fig. 6. Picture, XRD, SEM and nitrogen sorption isotherm of ZSM-5-MonoSil obtained by pseudomorphic transformation.

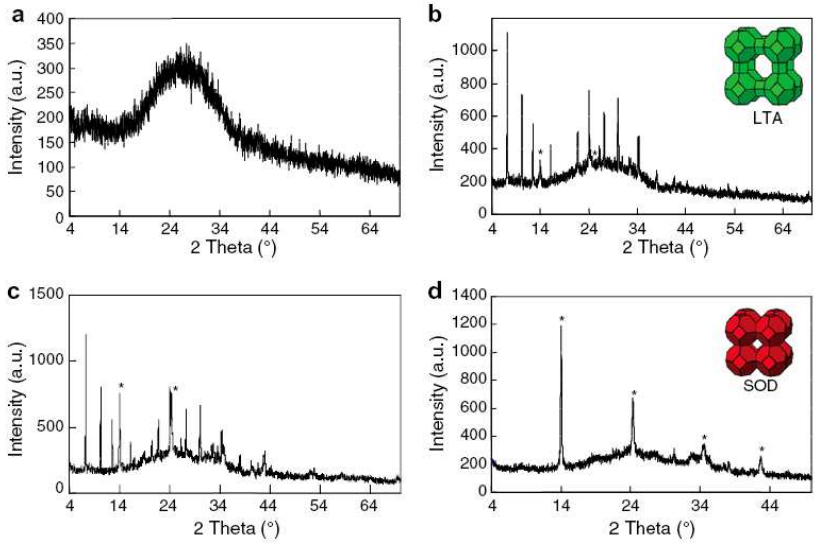


Fig. 7. XRD diffraction pattern as a function of time at 150 °C for the pseudomorphic transformation of the silica monolith into LTA-MonoSil and SOD-MonoSil: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 3.5 h; (d) 4 h. Peaks labeled (*) belong to SOD structure.

skeleton into ZSM-5. Based on the experience gained in the pseudomorphic transformation of silica monoliths into MCM-41 [10], a classical protocol of ZSM-5 synthesis [31] was adapted by decreasing the temperature of the synthesis from 180 to 150 °C to slow down silica dissolution and by decreasing the crystallization time from 4 to 1 days. The resulting monolith appeared in two pieces, an outer shell, which can be easily separated, and an inner monolithic body composed of ZSM-5 (Fig. 6). This ZSM-5 monolith preserved the macroporous network of the parent monolith (Fig. 6). EDX analysis indicated that only trace amounts of aluminium have been incorporated in the monolith. This conclusion is supported by the nitrogen adsorption isotherm showing a characteristic step at $p/p_0 = 0.2$ (Fig. 6), which indicates a transition of the adsorbed nitrogen phase, from a disordered to crystalline-like solid, typical of ZSM-5 zeolites with very low aluminium contents (Si/Al > 120) [32]. The micropore volume measured from nitrogen adsorption allows to estimate a zeolite content of 38 wt% in the monolith. The absence of aluminium in the zeolitic fraction of the monolith does not confer any significant catalytic activity. Furthermore by a careful examination of the ZSM-5 monolith a hole (<500 μm) was evidenced at the center of the monolith (Fig. 6). Such a material is definitely not suitable as structured catalytic reactor in flow processes as a preferential pathway will form. At present, we have not been able to produce homogenous aluminium-containing ZSM-5 monoliths following the pseudomorphic transformation procedure.

3.4.2. LTA-monoliths

On the basis of the results obtained above, the amount of aluminium was gradually increased in the synthesis mixture in order to force the incorporation of aluminium into the crystalline fraction of the monolith. For a 30-fold Al excess in comparison to the reaction mixture previously engaged for the ZSM-5 synthesis, the resulting monolith remained fully stable without any cracks, shell or hole. The XRD patterns recorded at different synthesis times show that zeolites different from ZSM-5 were obtained under these conditions (Fig. 7). After 1 and 3.5 h of synthesis at 150 °C, LTA zeolite was obtained together with some sodalite (SOD). The unconverted amorphous silica is evidenced by the bump in XRD spectrum between 20° and 30° in 2Θ. After 4 h of synthesis at 150 °C, LTA zeolite is totally transformed into SOD zeolite (Fig. 7). SOD is a thermodynamically stable form compared to LTA zeolite in this synthesis system. The SOD structure presents the smallest pore apertures (0.20–0.28 nm) of cages among known zeolites and has been very scarcely used in catalysis. The two zeolites, LTA and SOD belong to the family of high alumina zeolites, with Si/Al ratios of, or close to, unity. They are usually synthesized under high alkalinity ($NaOH/SiO_2 = 2.0–2.3$) from soluble forms of silica, at 100 °C for 4 h for LTA [33] and 21 h for SOD [34]. The formation of LTA zeolite at a weaker alkalinity ($NaOH/SiO_2 = 0.15$) can be explained by the use of a solid form of silica (monolith) leading to a slow dissolution rate and low supply of silica to the medium. This parameter may influence the orientation of the zeolite nucleation as it has been demonstrated several times. For instance, Di Renzo et al. [35] have shown that the solubility of the aluminium source determines the faujasite/chabazite and the mazzite/offretite selectivity. For example, mazzite was obtained instead of offretite when aluminium was provided through the slow dissolution of a crystalline source. The changes in the nucleation microenvironments are related to modifications of the degree of polymerization of silico-aluminate species in solution and the surface reactivity of amorphous precursor. In the case of pseudomorphic transformation of silica monoliths, the slow dissolution of the silica controlled by the addition of an excess of alumina, induces changes in the microenvironments around the first solubilized silica particles. They appear as more deprotonated, thus more reactive, as if the whole silica was dissolved at once. Therefore, locally the other reagents react with a surface of silica charged as in higher alkalinity conditions and induce the formation, in a low alkaline medium, of a zeolite usually obtained at higher alkalinity. LTA and SOD are therefore formed instead of ZSM-5 when a slow dissolution of the silica source is provided. Furthermore, the slower dissolution

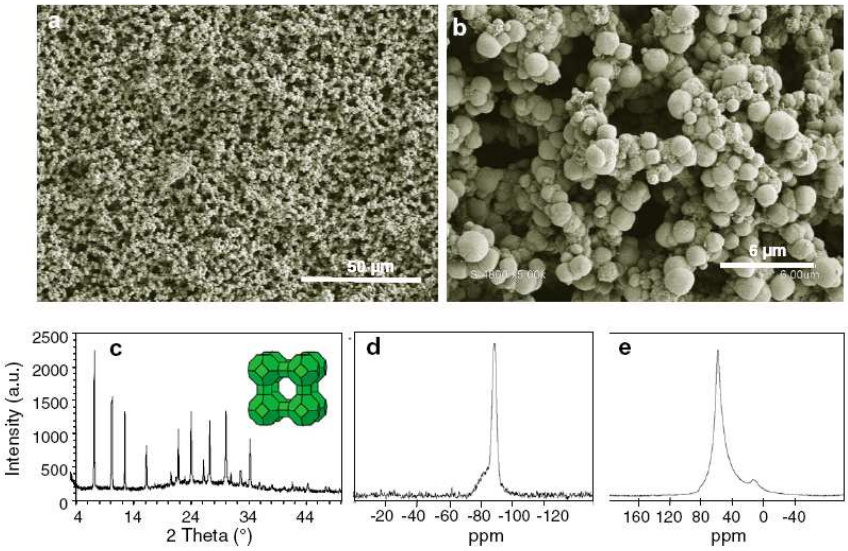


Fig. 8. LTA-MonoSil obtained after a pseudomorphic transformation of 3 h at 93 °C: (a) and (b) SEM pictures at two magnifications; (c) XRD diffraction pattern; (d) ^{29}Si MAS NMR and (e) ^{27}Al MAS NMR.

rate of the silica, induced by the excess of alumina, allows to maintain the integrity of the monolith as well as the three-dimensional network of the macropores during the zeolite growth.

In order to promote the formation of LTA as a pure phase, the temperature of the pseudomorphic transformation was decreased. A LTA-MonoSil was obtained at a reaction temperature of 93 °C after 3 h as evidenced by XRD (Fig. 8). ^{29}Si MAS NMR spectroscopy revealed a single peak at −85 ppm characteristic of a material with Si/Al = 1 (Fig. 8). Residual amorphous silica was still present as evidenced by the remaining bump at $2\Theta = 20–30°$ in the XRD pattern and by the small shoulder at −88 ppm in the ^{29}Si NMR spectrum. The elemental analysis performed by EDX shows a Si/Al ratio of 0.975 in the whole monolith. ^{27}Al MAS NMR reveals a major peak at 59 ppm ($Al(OSi)_4$ units) indicating that the majority of Al atoms are tetrahedrally coordinated, and located most probably inside the zeolite framework (Fig. 8). An additional small signal at 10 ppm assigned to octahedral Al suggests the presence of extra-framework (non-zeolitic) aluminium, which could be framework Al species located at defect sites as well. A very small narrow peak at 81 ppm is the result of some residual salt of $Na^+[Al(OH)_4]^-$ trapped in sodalite cages as sometimes obtained for zeolites synthesized at high alkalinity. SEM pictures (Fig. 8) show the preservation of the macroporous network, with macropores sizes in the range 3–6 µm. The amorphous skeleton of the monolith was transformed into spherical shaped LTA crystals. A LTA-MonoSil was thus elaborated.

Mercury porosimetry characterization (Fig. 9) of LTA-MonoSil reveals that the macropore volume and the macropore size of the monolith decreased with respect to those of the initial monolith from 1.7 to 0.7 mL g^{-1} for the macropore volume and from 7 to 2 µm for the average macropore diameter. In order to increase the macropore diameter in LTA-monolith, a monolith with larger initial macropores (11 µm) obtained using a PEO of 35 kDa was used. This new starting silica monolith exhibits also a larger skeleton thickness (7 µm) compared to the previous monolith (3 µm), which will induce a slower dissolution rate of the silica. Therefore pseudomorphic transformation of the monolith into LTA was performed at slightly higher temperature (100 °C, temperature usually applied for classical LTA synthesis). After 24 h of reaction the transformation of the silica monolith into LTA was achieved (Fig. 10). The presence of only a small amount of residual amorphous silica was detected by XRD (Fig. 10). SEM pictures show that the monolith skeleton is entirely formed by an association of faceted cubic-like crystals ranging from 0.2 to 1.5 µm and some 1 µm yarn-rolled ball-like crystals. LTA features usually pure cubic crystal, however, these two shapes can be assimilated to LTA crystals as faceted cubes evidencing the enhancement of certain face growth of the cubic symmetry. Yarn-rolled ball-like crystals have already been

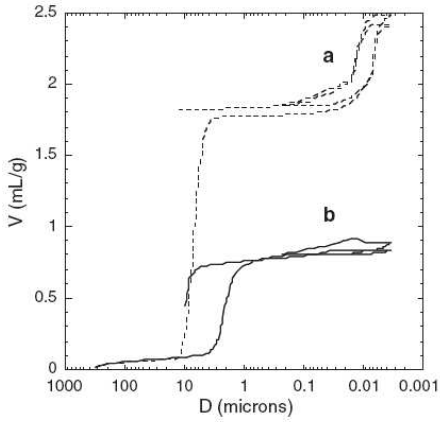


Fig. 9. Mercury porosimetry of (a) the initial silica monolith synthesized with PEO 20 kDa and (b) LTA-MonoSil obtained after 3 h at 93 °C of pseudomorphic transformation.

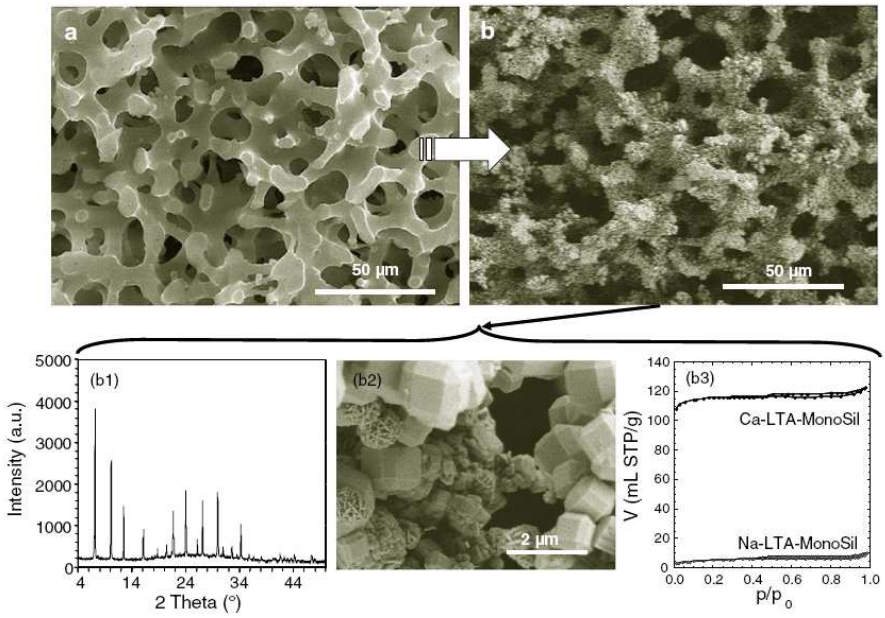


Fig. 10. SEM pictures of (a) the initial monolith synthesized with PEO 35 kDa and (b) LTA-MonoSil obtained after 24 h at 100 °C of pseudomorphic transformation, together with its corresponding (b1) XRD pattern, (b2) SEM at high magnification of the skeleton and (b3) nitrogen sorption isotherms at 77 K of the initial LTA-MonoSil and after Ca^{2+} exchange.

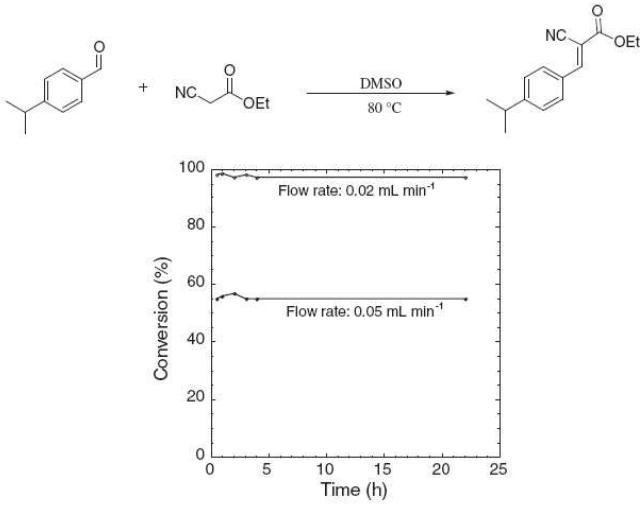


Fig. 11. Benzaldehyde conversion as a function of time and flow rate for K-LTA-MonoSil as catalyst in the Knoevenagel condensation between 4-isopropylbenzaldehyde and ethylcyanoacetate.

observed for faujasite and SOD, [36] two zeolites closely related to LTA structure. The micropore volume of the LTA-monolith, determined after cationic exchange of Na^+ by Ca^{2+}, was 0.18 mL g^{-1} (Fig. 10), allowing to evaluate that LTA-monolith consists of at least 70 wt% of zeolite. Indeed, for a highly crystalline LTA zeolite, a micropore volume of 0.26 mL g^{-1} is expected [37]. EDX has revealed the successful cationic exchange for LTA-MonoSil (Si/Al = 0.95) with a ratio Ca/Al = 0.50 and Na/Al = 0.07.

With the aim to create strong basic sites in the LTA-MonoSil microreactor, Na^+ cations present in an as-synthesized LTA-MonoSil prepared with PEO 20 kDa were exchanged by K^+ cations under flow. The resulting K-LTA-MonoSil had the molar composition Si/Al/Na/K: 34.2/34.6/4.6/26.6, providing evidence of 85% replacement of Na^+ for K^+. A small lack of cation balance (total cations/Al = 0.90) confirms the presence of a small amount of extraframework alumina in the materials as suggested by ^{27}Al NMR (Fig. 8).

The catalytic activity of the K-LTA-MonoSil was evaluated in a Knoevenagel condensation (Fig. 11). The activity of K-LTA-MonoSil is attributed to the basic sites located at the external surface of the crystals connected to micrometer sized flow-through macropores. The reaction performed between 4-isopropylbenzaldehyde (4-IPB) and ethylcyanoacetate (ECA) gives 4-isopropylstyrylethyl-cyanoacetate as product and water as co-product. A 55% steady state conversion was reached after 5–10 min and maintained for more than 20 h, without any deactivation. The productivity was equal to 15 mmol h^{-1} g^{-1}. Near total conversion (>98%) was achieved by decreasing the flow rate from 0.05 to 0.02 mL min^{-1}. In blank experiments, MonoSil impregnated with KCl solution exhibited 3% conversion under the same conditions. K-LTA-MonoSil is therefore a promising material for the development of liquid phase base catalysis under flow conditions.

4. Conclusion

Silica monoliths with hierarchical porosity featuring a homogeneous and isotropic network of flow-through macropores and a transformable mesoporous skeleton are suitable reactors for the synthesis of chemicals in the liquid phase. Customized monoliths open the possibility to perform catalytic reactions in continuous flow conditions with high productivities. Al-MonoSil proves as a promising catalyst for reactions demanding moderate acidity like for Diels–Alder condensations involving bulky molecules. The weak acidity of Al-MonoSil combined to its intrinsic macropore network can be at the origin of the high stereoselectivity towards the endo isomer. HSO_3-MonoSil shows much higher productivity for the transesterification of triglycerides in comparison to batch reactors, a reaction which needs strong acid sites. Moreover, it allows the continuous scavenging of the inhibiting glycerol side-products from active sites. The pseudomorphic transformation of the amorphous silica skeleton into LTA zeolite was achieved successfully, while maintaining their morphology similar to the initial monolithic structure enabling structural, mechanical and chemical stability. The potassium exchanged LTA-MonoSil proves to be efficient in the base-catalyzed Knoevenagel condensation. At present, our results do not allow to assess definitively whether the observed increased productivities derive from the faster removal of by-products or whether mass transfer limitations are of importance. An in depth study devoted to the determination of the kinetics of the reaction using hierarchical monoliths as catalytic microreactors will be the object of future investigations.

Further possible applications of the LTA-MonoSil in adsorption and separation processes as well as applications in sequestration of heavy metals (lead, copper, nickel, ...) or radioactive elements (strontium, cesium, ...) for their removal from wastewater by dynamic ionic exchange can be envisaged and will be reported soon by our group.

Acknowledgments

This work was supported by 7PCRD EU funds from the Marie-Curie initial Training Network NANO-HOST (grant agreement ITN 215193-2). Authors thank Annie Finiels and Vasile Hulea for discussion on catalytic kinetics, Marie-France Driole for nitrogen adsorption measurements, Thomas Cacciaguera for SEM analyses, Robert Durand for measurements by TPD of NH_3, Bich Chiche for FTIR-pyridine experiments and Philippe Gaveau for NMR spectra.

References

[1] F. Svek, J.M.J. Fréchet, Science 273 (1996) 205.
[2] A. Kirschning, C. Altwicker, G. Drager, J. Harders, N. Hoffmann, U. Hoffmann, H. Shonfeld, W. Sodolenko, U. Kunz, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 3995.
[3] A. El Khadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, B. Coq, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4969.
[4] K. Nakanishi, N. Soga, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2518.
[5] H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, N. Tanaka, Anal. Chem. 68 (1996) 3498.
[6] N. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hosoya, T. Ikegami, J. Chromatogr. A 965 (2002) 35.
[7] Available from: <http://www.opticsplanet.net/merck-chromatography.html/>, 2010.
[8] A. Galarneau, J. Iapichella, D. Brunel, F. Fajula, Z. Bayram-Hahn, K.K. Unger, G. Puy, C. Demesmay, J.L. Rocca, J. Sep. Sci. 29 (2006) 844.
[9] B. Coasne, A. Galarneau, F. Di Renzo, R.J.M. Pellenq, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 1953.
[10] J. Babin, J. Iapichella, B. Lefevre, C. Biolley, J.-P. Bellat, F. Fajula, A. Galarneau, New J. Chem. 31 (2007) 1907.
[11] A. Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki, F. Fajula, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 1657.
[12] T. Kugita, S.K. Jana, T. Owada, N. Hashimoto, M. Onaka, S. Namba, Appl. Catal. A 245 (2003) 353.
[13] A.E. Hayden, R.S. Paton, J. Becker, Y.H. Lim, K.C. Nicolaou, K.N. Houk, J. Org. Chem. 75 (2010) 922.
[14] J. Howarth, K. Hanlon, D. Fayne, P. McCormac, Tetrahedron Lett. 38 (1997) 3097.
[15] T. Fisher, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, Tetrahedron Lett. 40 (1999) 793.
[16] J.-W. Kim, K. Tazumi, R. Okaji, M. Ohshima, Chem. Mater. 21 (2009) 3476.
[17] C. Xue, J. Wang, B. Tu, D. Zhao, Chem. Mater. 22 (2010) 494.
[18] F. Carn, A. Colin, M.F. Achard, H. Deleuze, M. Birot, R. Backov, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1370.
[19] N. Shinozaki, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, J. Sol-Gel Sci. Technol. 43 (2007) 275.
[20] A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, F. Di Renzo, F. Fajula, Catal. Today 68 (2001) 191.
[21] D. Desplantier-Giscard, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, Mater. Sci. Eng. 23 (2003) 727.
[22] Z. Le Hua, J.H. Gao, W.B. Bu, L.X. Zhang, H.R. Chen, J.L. Shi, J. Sol-Gel Sci. Technol. 50 (2009) 22.
[23] W. Holderich, M. Hesse, F. Naumann, Angew. Chem. Int. Ed. 27 (1988) 226.
[24] J. Cejka, S. Mintova, Catal. Rev.-Sci. Eng. 49 (2007) 457.
[25] A. Corma, J. Catal. 216 (2003) 298.
[26] P.J. Smeets, J.S. Woertink, B.F. Sels, E.I. Solomon, R.A. Schoonheydt, Inorg. Chem. 49 (2010) 3573.
[27] K. Tanabe, W. Holderich, Appl. Catal. A 181 (1999) 399.
[28] M. Guisnet, F.R. Ribeiro (Ed.),Les zeolithes: un nanomonde au service de la catalyse, Edp Siences, Coll. Materiaux, Chimie, 2006, p. 115 (Chapter 7).
[29] Y.-J. Lee, Ye-W. Kim, K.-W. Jun, N. Viswanadham, J.W. Bae, H.-S. Park, Catal. Lett. 129 (2009) 408.
[30] Q. Lei, T. Zhao, F. Li, L. Zhang, Y. Wang, Chem. Commun. (2006) 1769.
[31] H. Robson (Ed.), Verified Syntheses of Zeolitic Materials, Elsevier Science B.V., 2001. p. 198.
[32] P.L. Llewellyn, J.P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, Langmuir 9 (1993) 1852.
[33] R.W. Thompson, M.J. Huber, J. Cryst. Growth 56 (1982) 711.
[34] A. Stein, G. Ozin, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 5171.
[35] F. Di Renzo, F. Fajula, F. Figueras, M.A. Nicolle, T. Des Courieres, Synthesis of microporous materials, in: M.L. Occeli, H. Robson (Eds.), Molecular Sieves, 1, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, p. 105.
[36] K. Katsuki, M. Hasegawa, J. Porous Mater. 14 (2007) 401.
[37] Y. Bouizi, J.-L. Paillaud, L. Simon, V. Valtchev, Chem. Mater. 19 (2007) 652.

NJC

View Online
Dynamic Article Links

Cite this: *New J. Chem.*, 2011, **35**, 259–264

www.rsc.org/njc

FOCUS

Monolithic flow microreactors improve fine chemicals synthesis

Alexander Sachse, Anne Galarneau,* Bernard Coq and François Fajula

DOI: 10.1039/c0nj00965b

Downloaded by University of Montpellier on 18 February 2011
Published on 26 January 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0NJ00965B

This contribution reviews the preparation, main characteristics and advantages of macroporous monolithic microreactors for the synthesis of fine chemicals by continuous flow catalytic processes. The review focuses on different types of monolith (polymers, polymer/glass, silica, zeolites) exhibiting macropores of typically 2 to 10 μm, a large pore volume (1–2 mL g^{-1}) and a high surface area (> 300 m^2 g^{-1}) that can be readily functionalized by a variety of active moieties. With respect to traditional batch and packed-bed reactors, monolithic reactors allow easier process implementation, higher productivity and improved selectivity.

1. Introduction

The constant need for the fabrication of compound libraries in pharmaceutical and agrochemical research laboratories[1] explains the increased research effort devoted to the development of new technologies that permit process automation for the synthesis of highly valuable organic molecules. A relatively new practice is to perform chemistry in continuous flow reactors, which present key advantages in comparison to batch reactors, in which chemistry is classically carried out. The gains obtained in continuous processes clearly relate to the simplification and implementation of procedures allowing easier automation, safer process operation, long term production, reproducibility and lower production costs. Packed-bed reactors have been used for a long time in flow processes. The most common catalytic microreactors used consist of packed-bed columns randomly filled with catalytic bodies in the form of grains with particle sizes in the range 50–100 μm. The use of such reactors may present several drawbacks, among them the formation of stagnation zones, hot-spot formation and broad distributions of residence time, which may result in low process efficiency and selectivity due to poorly controlled fluid dynamics.[2] The development of defined moieties in a geometric body is required to overcome these issues. Among the possible alternatives, the use of macroporous monoliths in flow-through processes is an attractive solution. In this review, we will focus on monolithic systems, obtained directly by synthesis in their microreactor shape, that fulfil the demand of the current trend for automation. Some examples that allow their performances to be compared with those of batch and packed-bed reactors will be

Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS/UM2/ENSCM/UM1, ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France.
E-mail: anne.galarneau@enscm.fr

Alexander Sachse

Anne Galarneau

Bernard Coq

François Fajula

This Journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2011

View Online

Downloaded by University of Montpellier on 18 February 2011
Published on 26 January 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0NJ00965B

presented. A monolith is defined by IUPAC as "a shaped, fabricated intractable article with a homogeneous microstructure that does not exhibit any structural components distinguishable by optical microscopy".[3] According to this definition, we will describe the most promising monolith families used for application in catalysis for fine chemical production in continuous processes, in particular, those where the skeleton consists of a polymer, hybrid polymer/glass and inorganic matrices (silica, zeolites) exhibiting macropores of typically 2 to 10 μm. Other types of monolith presenting very large flow-through pores (>50 μm; extrudates, foams...) made of ceramic, carbon or metal foils will be not considered as their use in the field of fine chemical synthesis is rather scarce. In the most convenient case, the monoliths are synthesised in a one step process, and feature a large pore volume (1–2 mL g^{-1}) and high surface area (>300 m^2 g^{-1}), which assert on these materials a low pressure gradient during flow processes and a remarkable catalytic efficiency due to the large amount of active surface that is available.[4]

2. Polymer based monoliths

Reactive polymers are the basis of several important applications in the fields of ion-exchange, catalysis, sorption and chromatography.[5] Polymers are excellent substrates for catalytic functions, as they can be easily modified with a wide variety of functionalities, allowing a broad range of possible applications. With regard to polymer monoliths in catalysis, two reviews by Kirschning *et al.*[1,6] describe the different ways for their preparation and their possible applications. Two main strategies emerge for the preparation of polymer monoliths.

The first one is based on the concept of "molding" developed by the group of Fréchet,[7] consisting of a controlled phase separation induced by the copolymerization of different monomers in the presence of a solvent, which determines the size of the macropores, directly inside a glass tube mold. Macroporous polymer monoliths with both large flow-through macropores (0.7–2 μm) for convection and a connected network of smaller mesopores (10 nm) for diffusion were thus obtained. The resulting polymer monolith adopts the shape of the original mold in which the solution was poured. Monoliths with different functions (acrylamide, styrene, glycidylmethacrylate, 4-(chloromethyl)styrene, 2-vinyl-4,4-dimethylazlactone (VMAL), ...) have been obtained (Fig. 1). These reactive pendant groups can be further transformed to afford functionalities. For instance, the VMAL group has been used to anchor Trypsin for biocatalysis tests. The presence of large macropores favours mass transfer and reduces the back-pressure in comparison to a packed-bed reactor. The monolithic reactor afforded, moreover, a higher activity by operating at a high linear velocity (0.4 cm s^{-1}), which was not possible to achieve with packed-bed reactors because of the drastic increase of back-pressure. Nikbin *et al.*[8] have performed several Heck reactions (cross-coupling between aryl halides and alkenes) in continuous flow mode over a Fréchet-type macroporous polymer monolith, into which Pd^0 nanoparticles were loaded. They obtained Heck products directly in high purity with good yields (>80%) and shorter reaction times than in usual batch reactors. Although the flow chemistry using functionalized polymer reactors developed by the group of Fréchet[9] improved in many cases the production of fine chemicals compared to traditional synthesis methods, polymer-based monoliths suffer from swelling of the skeleton, a phenomenon that could limit their application by inducing a pressure drop along the microchannel, leading to variations in the residence time.

To overcome this limitation, Kunz and Kirschning[10] have developed a second approach, consisting of the synthesis of polymers inside the porosity of a macroporous glass carrier featuring pores between 50 and 300 μm (Fig. 2). Polymer/glass monoliths exhibit macropores of 1–2 μm and have the same versatility for functionalization as classical polymers but they present the advantage of limited swelling of the skeleton thanks to the rigid macroporous matrix.[11] One main advantage of this procedure is that the polymer can be directly synthesized in a porous glass inserted into a stainless steel tube. A large number of reactions have been carried out using polymer/glass monolith reactors, which in many cases go well behind simple test reactions addressing, for instance, the synthesis of complex natural products such as enantiomerically pure steroid building blocks.[12] Nucleophilic substitution reactions, redox reactions,[10] as well as dynamic kinetic resolutions and Horner–Emmons olefinations,[13] have been carried out in continuous flow processes. By the incorporation of Pd^0 nanoparticles into the polymer matrix, cross-coupling reactions were performed, such as Suzuki coupling[14] and the Heck reaction.[15] Important aryl–aryl fine chemical products were obtained in yields of up to 99%. The productivity of the reaction of the hydrogenation of ethyl cinnamate was compared using batch and continuous flow reactors under different experimental conditions. The flow processes for hydrogen transfer reactions proved to be 2 to 80 times more productive compared to the batch experiments, depending on the reaction parameters.[16] These polymer/glass monoliths have lately been used for enzyme purification coupled with biocatalysis for the synthesis of pure (*R*)-benzoin, allowing high yields of purified enzymes and enantioselective transformations.[17] Cross-metathesis reactions were also carried out using the Grubbs III catalyst immobilized by coordination. Very high yields were obtained for ring closure metathesis.[18]

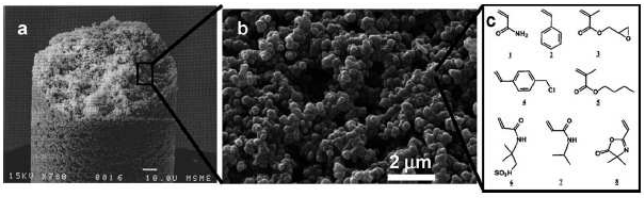


Fig. 1 (a,b) SEM micrographs of macro-/mesoporous polymer Fréchet-type monoliths; (c) several possible pendant functions (figure adapted from refs. 7 and 8).

 This Journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2011

View Online

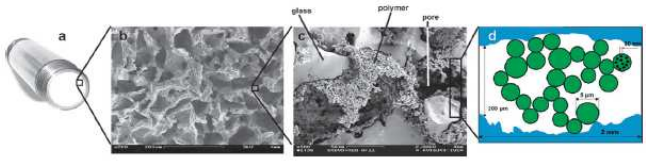


Fig. 2 (a) Picture of a polymer/glass monolith inserted into stainless steel tube; (b) SEM image of the porous glass support structure; (c) SEM image of a polystyrene/glass composite; (d) schematic representation of the polymer network inside the channel of the glass support (figure adapted from refs. 6, 13, 14*b* and 15*b*).

Downloaded by University of Montpellier on 18 February 2011
Published on 26 January 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0NJ00965B

Polymer-based monoliths (pure polymers or polymer/glass monoliths) definitely constitute an important innovation, as for the first time a functionalized monolith can exhibit key advantages when used as a catalytic microreactor. Moreover the direct preparation of the polymer matrix inside the reactor vessel appears as a very convenient method, thus simplifying the implementation procedure. However, despite the unquestionable interest in polymer-based monoliths, these materials may present some drawbacks from an engineering point of view: flow-through macropore sizes are limited to a narrow range (1–2 μm), polymers may show a limited thermal and chemical stability, are sensitive to mechanical forces, and their volume and properties may change through swelling or shrinking.

3. Silica monoliths

Different types of inorganic monoliths are known, among them ceramic monoliths obtained by extrusion, which have been extensively developed for automotive exhaust gas treatment.[19] However, only two types of inorganic monolithic materials have been reported recently to be efficient for continuous flow operations in fine chemical synthesis.[20–22] They both concern macroporous silica monoliths.

One family of silica monoliths, developed by our group, features a well-defined hierarchical porosity, comprising a network of flow-through macropores (with a narrow pore size distribution) adjustable between 2 and 10 μm and diffusive mesopores adjustable in the range 7–20 nm within the struts (Fig. 3). These monoliths were first synthesised by Nakanishi's group in 1992 for chromatographic applications.[23] In comparison to packed columns, they combine faster mass transfer, lower pressure drop and higher separation efficiency.[24] Silica monolith synthesis implies, as for the polymer monoliths designed by Fréchet,[5,7,9] a polymerization-induced phase separation between an alkoxysilane and a polyethylene oxide (PEO) with water as porogenic solvent. For a given PEO/Si ratio (point B in Fig. 3a), a particular phase separation takes place, named spinodal decomposition, between the PEO rich phase and the silica rich phase, giving rise to a homogeneous bicontinuous network of PEO/water and silica. An additional alkaline treatment generates the mesoporosity within the struts. After calcination, the macroporous silica monoliths exhibit high surface areas up to 600 $m^2\ g^{-1}$, mesoporous volumes up to 1.2 mL g^{-1} and macroporous volumes up to 1 mL g^{-1}.

X-Ray tomography provides evidence of an isotropic network of macropores, which results in a perfect plug-flow profile for catalysis.[21] The silica monoliths are then cladded in a heat-shrinkable PTFE tube, together with end-glass connections (Fig. 3). A great advantage of these hierarchical silica monoliths (named MonoSil) over earlier polymer monoliths is their thermal and mechanical stability (elasticity limit: 3 MPa, Young modulus: 0.5 GPA),[25] combined with a uniform radial permeability and a high surface area.

These monoliths can easily be further modified by a grafting process with various organosilanes or other inorganic precursors in flow, as the surface silanols are prone to react with a wide variety of active functional groups (*e.g.* acid, basic, chelating ligands, other inorganic alkoxides, ...). These MonoSils were functionalized with organic basic and acid functions, and investigated in the Knoevenagel condensation and transesterification of triacetine, respectively.[22] The productivities (mol of product per gram of catalyst and per unit of time) achieved using the MonoSil monolith in continuous flow processes are up to 5-times higher than for its packed-bed counterpart and up to 18-times higher than for batch reactors.[22] These results clearly highlight the advantages of implementing silica monoliths as flow-through reactors compared to the classical available repertoire known by the synthetic chemist. This silica monolith has also demonstrated interesting properties after functionalization with aluminium Lewis acid sites. Indeed, an increase in diastereoselectivity was evidenced for the Diels–Alder reaction between cyclopentadiene and crotonaldehyde compared to batch experiments conducted over powdered forms of

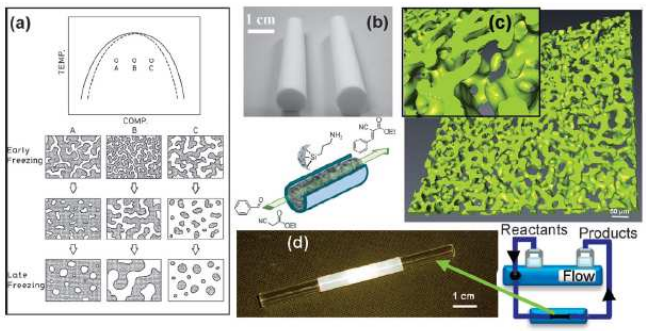


Fig. 3 (a) The principle of phase separation between silica and a polymer; (b) picture of macro-/mesoporous silica monoliths; (c) X-ray tomography of the reconstructed image; (d) PTFE-cladded silica monolith for use in a flow continuous reactor (figure adapted from refs. 22 and 23).

View Online

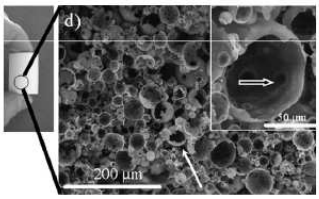


Fig. 4 Macroporous silica monolith obtained by microemulsion templating Si(HIPE) and corresponding SEM images (figure adapted from ref. 27*b*).

Downloaded by University of Montpellier on 18 February 2011
Published on 26 January 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0NJ00965B

mesoporous silicas (MCM-41 type) modified according to the same procedure with the aluminium species.[21] The reaction over the Al-modified silica monolith gave an *endo*/*exo* selectivity of 9, whereas the batch experiment using Al-modified MCM-41 gave an *endo*/*exo* ratio of 1.06.

A second family of macroporous silica monoliths was synthesized first by Imhof *et al.*[26] in 1997 in acidic media by using an oil-in-water emulsion (*e.g.* dodecane in water stabilized by quaternary ammonium surfactant) as a template and has been further developed for continuous flow processes by the group of Bakov.[27] These silica porous monoliths (named Si(HIPE) for silica "high internal phase emulsion") feature very high macropore volumes ($\sim$3 mL g^{-1}), with polydispersed macropores ranging from 0.5 to 5 µm (Fig. 4). The Si(HIPE) are mainly microporous, however in some cases, small mesopores up to 3 nm have been obtained in the very thin strut, developing therefore 0.6 mL g^{-1} of mesopore volume and *ca.* 800 m^2 g^{-1} of surface area. The alkoxysilane used during the synthesis can be combined with diverse organosilanes to generate organo-Si(HIPE).[28] The Si(HIPE) monoliths were modified with glycidoxysilane in order to graft enzymes (*e.g.* *Candida Rugosa* lipase) onto their surface. The hybrid biocatalysts presented good catalytic performance in transesterification reactions, even used as single pieces in a batch reactor.[29] Recently, this lipase-based Si(HIPE) monolith was directly built into a chromatographic column and used in a continuous flow-through process for a transesterification reaction; it showed a constant conversion of 37% upon two months.[20]

4. Zeolite monoliths

Silica monoliths are of undoubted interest, but the use of very active and selective inorganic catalysts such as zeolites in monolithic form for flow processes constitutes a true challenge. Zeolites are aluminosilicates of utmost importance and are widely used as adsorbents, in refining processes, and are very promising materials for fine chemical synthesis and the abatement of atmospheric pollutants, *e.g.* *via* the oxidation of volatile organic compounds and the selective reduction of NO_x. Zeolites are generally known to efficiently catalyse organic reactions *via* acid, basic or redox sites, depending on the nature of the zeolite phase. Zeolites are mainly microporous materials obtained as 2–10 µm-sized crystals, often leading to critical accessibility and diffusion limitations. There is a tremendous demand to develop new strategies to introduce wide diffusive and/or mass transport pores into their network.

Different alternatives are known in order to shape zeolites as monoliths: (i) by washcoating the walls of ceramic monoliths (*e.g.* extruded cordierite honeycomb monoliths) with a slurry of zeolite particles, (ii) by the extrusion of a paste composed of a mixture of crushed and sieved zeolite grains ($\sim$1 µm) with sacrificial binders such as methylcellulose (porogen) and a permanent binder such as colloidal silica or alumina, (iii) by the direct synthesis of zeolites onto a ceramic monolith support, and, more recently, (iv) by the direct synthesis of pure zeolite monoliths.[30–32] The synthesis of zeolites as monolithic bodies clearly has the advantage of stronger adhesion between the coating and the support in comparison to the washcoating technique. However, it is considerably more complex than the slurry-coating technique, and often dense layers are formed with small intercrystalline pores, in which diffusion limitations occur. Extrusion is also a complex technique as defects may arise, depending on the extrusion rate, heating rate and humidity. Washcoating, extrusion and direct synthesis techniques inside a monolithic support are attractive because the synthesis of a variety of zeolites (ZSM-5, MOR, FER, BEA, ...) on the support materials is possible, but it is often a time-consuming multi-step synthesis with a low final zeolite loading. In this review, we will focus onto the direct synthesis of macroporous pure zeolite monoliths that are able to be used in catalytic flow reactions.

A replica-templating technique was first used to achieve direct zeolite monolith fabrication. This was illustrated by the design of a macroporous silicalite-1 monolith by Schüth *et al.*[33] The silicalite-1 monolith was prepared by impregnating a macroporous polymer monolith (resorcinol–formaldehyde, similar to the Fréchet monoliths of section 2) with a precursor zeolite solution, followed by a carbonization leading to a zeolite-carbon hybrid monolith. A second impregnation with the zeolite solution was done and followed by a calcination to recover a macroporous zeolite monolith as the negative replica of the original macroporous polymer monolith (Fig. 5a). As both macropores and strut networks are similar, the resulting zeolite monolith has the same appearance as the starting macroporous polymer. The two steps of impregnation are of prime importance to obtain mechanically stable zeolite monoliths. These silicalite monoliths feature macropores of *ca.* 1–2 µm and an interparticle porosity in the range 30–40 nm. The monolith used either in one piece or as a crushed powder gave the same reactivity and selectivity in the Beckman rearrangement of cyclohexanone oxime to ε-caprolactame in batch reactors, showing the absence of diffusion limitations in these experiments. Unfortunately these monoliths were not used in flow processes.

Using a similar replica-templating approach, Tong *et al.*[34] have reported the formation of a macroporous beta zeolite (BEA) monolith starting from a macroporous silica monolith (MonoSil-type, section 3) instead of a macroporous polymer monolith. They impregnated first the macroporous silica monolith with a sucrose solution in order to obtain the carbon replica, next impregnated the carbon monolith with a precursor solution of BEA zeolite and then by additional calcinations removed the carbon monolith template. This macroporous BEA monolith featured a uniform size of macropores of *ca.* 2 µm, and the size of the BEA crystals in the struts was about 0.5 µm (Fig. 5b). However, this monolith was not tested in catalysis.

 This Journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2011

View Online

Downloaded by University of Montpellier on 18 February 2011
Published on 26 January 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0NJ00965B

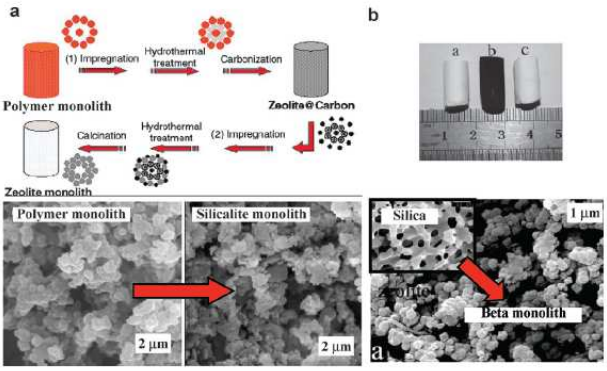


Fig. 5 A schematic illustration of the synthesis pathway to macroporous zeolite monoliths by the replica-templating technique and corresponding SEM images: (a) from a macroporous polymer monolith template; (b) from a macroporous silica monolith template (figure adapted from refs. 33 and 34).

A disadvantage of these replica-templating techniques is a rather complex synthesis procedure involving many steps. Therefore, a new direction was explored by the group of Lei,[35] by using the macroporous silica monolith (MonoSil-type, section 3) both as a silica source and as template, and the transformation of the amorphous silica skeleton into zeolite while maintaining the macroporous network intact (pseudomorphic transformation) (Fig. 6A). In the case of BEA zeolite, they first impregnated the silica monolith with a colloidal BEA suspension, then removed the unbound zeolite seeds and immersed the monolith into a precursor solution (Al, TEAOH, H_2O). The monolith was finally subjected to a hydrothermal treatment. The BEA monolith featured macropores of 2 µm and a skeleton composed of 0.3–0.4 µm spherical beta crystal aggregates. This body was not evaluated in catalysis.[35] Using the same procedure, ZSM-5 monoliths were prepared using a precursor solution containing TPAOH instead of TEAOH without the impregnation step with the zeolite solution. These ZSM-5 monoliths featured macropores of 2 µm, the struts were incompletely transformed into ZSM-5 and no crystals are visible in the SEM picture (Fig. 6B). These macroporous ZSM-5 monoliths were used in a catalysis flow process, not as a single piece but as crushed grains in a packed-bed reactor. They showed a large increase in conversion for the cracking of 1,3,5-tri-isopropylebenzene compared to classical microporous ZSM-5 crystals.[35] Very recently, by following this synthesis route, our group achieved the direct transformation of macroporous silica monoliths into macroporous monoliths made of LTA and SOD zeolites by a single hydrothermal treatment step.[21,36] SOD monoliths feature uniform 3 µm macropores and a skeleton composed of 0.5–1.5 µm spherical SOD crystal aggregates (Fig. 6C). The LTA monolith features uniform 2 µm macropores and a skeleton composed of 0.5–1.5 µm spherical LTA crystal aggregates (Fig. 6D). Starting from a silica monolith with wider macropores (11 µm), LTA monoliths with macropores of 11 µm (Fig. 6E) have been obtained with struts formed of 0.5–1.5 µm faceted cubic-like LTA crystal aggregates. After cladding (as presented in Fig. 3) of the macroporous LTA- and SOD-monoliths, a cation exchange with K^+ ions was performed in flow conditions to induce basic properties. The efficiency of the K-exchanged LTA- and SOD-monoliths was evaluated for the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and cyanoethylacetate. An increased productivity compared to packed-bed reactors filled with the corresponding crushed zeolite monolith was found, proving the efficiency of these novel macroporous zeolite monoliths in flow catalytic systems. These results represent the first example of the use of macroporous monoliths with zeolite skeletons in a catalytic flow process. However, as the zeolite types (LTA, SOD) feature very small micropore sizes (<0.42 nm), the catalytic performance was only associated with the cations localized at the pore entrances and on the external surface of the crystals. Work is in progress to expand the methodology of the preparation of monoliths based on larger pore zeolites, such as faujasite. Furthermore, a future challenge will be the preparation of materials with trimodal porosity to increase diffusion using synthesis methods for mesoporous zeolites, such as adding organosilanes and/or using surfactants.[37]

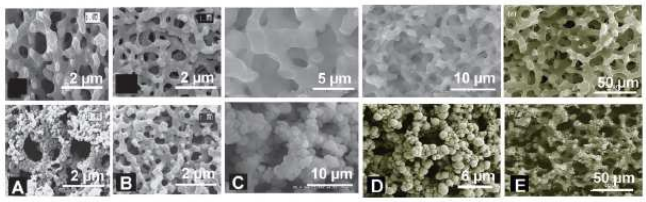


Fig. 6 SEM images of starting macroporous silica monoliths (upper images) and their pseudomorphic transformation into macroporous zeolite monoliths: A—macroporous BEA zeolite monolith; B—macroporous ZSM-5 zeolite monolith; C—macroporous SOD zeolite monolith; D, E—macroporous LTA zeolite monolith with two macropore sizes, 3 and 11 µm. Only C, D and E have been used in catalysis in one piece in flow conditions (figure adapted from refs. 21, 35 and 36).

5. Conclusion

This review highlights the tool box for the synthesis of shaped monolithic microreactors and their use in flow-through reactions aimed at the synthesis of fine chemicals. The advantages of such an implementation with regards to traditional systems, namely easier process operations, higher productivities

View Online

Downloaded by University of Montpellier on 18 February 2011
Published on 26 January 2011 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0NJ00965B

and selectivity improvements, have been highlighted. Each of the presented techniques has its pros and cons. Polymer and hierarchical silica monoliths bring high versatility towards modification since a very large range of acidic, basic, redox or chelating functions can be readily introduced into the material. With respect to polymer monoliths, silica monoliths offer the key advantage of mechanical and thermal stability. They are also more resistant to a wide range of solvents. On the other hand, polymer monoliths can be synthesized directly into any type of containment vessel, therefore simplifying the preparation process. Zeolite monoliths should offer unique opportunities once the preparation of bodies consisting of large pores has been mastered.

It can be anticipated that other monolithic systems, such as macroporous titania[38] and alumina[39] monoliths, carbon monoliths, ceramic foams[40] and inorganic honeycomb monoliths, will soon become available to expand the portfolio of microreactors for fine chemical production and flow processes will be established as a recurrent methodology in synthetic chemistry. Moreover, the use of series reactors in a dedicated sequence should open up the way to multi-step or cascade reactions.[41] To the best of our knowledge, no such sequential catalytic procedure using a line of connected monoliths has ever been published, though it has already been successfully performed, for instance, using three packed-bed columns filled with polymer beads for the synthesis of ε-lactams.[42]

Acknowledgements

This work was supported by 7PCRD EU funds from the Marie-Curie initial Training Network NANO-HOST (grant agreement ITN 215193-2).

References

1 G. Jas and A. Kirschning, *Chem.–Eur. J.*, 2003, **9**, 5708.
2 A. Stankiewicz, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 359.
3 Definitions of terms relating to the structural and processing of sols, gels, networks and inorganic–organic hybrid materials, *IUPAC Recommendations*, 2007, pp. 1812.
4 L. Kiwi-Minsker, O. Wolfrath and A. Renken, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, **57**, 4947.
5 F. Svec and J. M. Fréchet, *Science*, 1996, **273**, 205.
6 A. Kirschning, W. Solodenko and K. Mennecke, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 5972.
7 E. C. Peters, F. Svec and J. M. Fréchet, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1169; A. K. Hebb, K. Senoo, R. Bath and A. I. Cooper, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2061.
8 N. Nikbin, M. Ladlow and S. V. Ley, *Org. Process Res. Dev.*, 2007, **11**, 458.
9 C. Viklund, F. Svec and J. M. Fréchet, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 744.
10 A. Kirschning, C. Altwicker, G. Dräger, J. Harders, N. Hoffmann, U. Hoffmann, H. Schönfeld, W. Solodenko and U. Kunz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3995.
11 K. Sundmacher, H. Künne and U. Kunz, *Chem. Ing. Tech.*, 1998, **70**, 267.
12 U. Kunz, A. Kirschning, H.-L. Wen, W. Solodenko, R. Cecilia, C. O. Kappe and T. Turek, *Catal. Today*, 2005, **105**, 318.
13 W. Solodenko, U. Kunz, G. Jas and A. Kirschning, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2002, **12**, 1833.
14 (*a*) W. Solodenko, H. Wen, S. Leue, F. Stuhlmann, G. Sourkouni-Argirusi, G. Jas, H. Schönefeld, U. Kunz and A. Kirschning, *Eur. J. Org. Chem.*, 2004, 3601; (*b*) U. Kunz, H. Schönfeld, W. Solodenko, G. Jas and A. Kirschning, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 8458.
15 (*a*) K. Mennecke and A. Kirschning, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, **5**, 1; (*b*) R. Cecilia, U. Kunz and T. Turek, *Chem. Eng. Process.*, 2007, **46**, 870.
16 K. Mennecke, R. Cecilia, T. N. Glasnov, S. Gruhl, C. Vogt, A. Feldhoff, M. A. L. Vargas, C. O. Kappe, U. Kunz and A. Kirschning, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 717.
17 G. Dräger, C. Kiss, U. Kunz and A. Kirschning, *Org. Biomol. Chem.*, 2007, **5**, 3657.
18 K. Mennecke, K. Gerla, U. Kunz and A. Kirschning, *Synlett*, 2005, 2948.
19 S. T. Gulatin, in *Structured Catalysts and Reactors*, ed. A. Cybuslki and J. A. Moulijn, Marcel Dekker Inc., New York, 1998, pp. 15.
20 N. Brun, H. Deleuze, C. Sanchez and R. Backov, *Fr. Pat.* FR10/56099, 2010.
21 A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, P. Creux and B. Coq, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, **140**, 58.
22 A. El Khadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau and B. Coq, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 4969.
23 K. Nakanishi, *J. Porous Mater.*, 1997, **4**, 67.
24 T. Tanaka, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Hosoya and T. Ikegami, *J. Chromatogr., A*, 2002, **35**, 965.
25 N. Shinozaki, R. Takahashi, S. Sato and T. Sodesawa, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, 2007, **43**, 275.
26 A. Imhof and D. J. Pine, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 697.
27 (*a*) S. Ungureanu, H. Deleuze, C. Sanchez, M. I. Popa and R. Backov, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6494; F. Carn, A. Colin, M. F. Achard, H. Deleuze, M. Birot and R. Bakov, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1370; (*b*) N. Brun, S. R. Prabaharan, M. Morcrette, C. Sanchez, G. Pécastaings, A. Derré, A. Soum, H. Deleuze, M. Birot and R. Baclov, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 3136.
28 S. Ungureanu, M. Birot, G. Laurent, H. Deleuze, O. Babot, B. Julián-Lopez, M.-F. Achard, M. I. Popa, C. Sanchez and R. Backov, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5786.
29 N. Brun, A. B. Garcia, H. Deleuze, M.-F. Achard, C. Sanchez, F. Durand, V. Oestreicher and R. Backov, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4555.
30 A. V. Boix, J. M. Zamaro, E. A. Lombardo and E. E. Miró, *Appl. Catal., B*, 2003, **46**, 121.
31 J. Caro, M. Noack, P. Kölsch and R. Schäfer, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **38**, 3; M. A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Guitérrez, E. Miró and J. Santamaría, *Appl. Catal. A*, 2003, **253**, 269.
32 A. Aranzabal, D. Iturbe, M. Romero-Saez, M. P. Gonzalez-Marcos, J. R. Gonzalez-Velasco and J. A. Gonzalez-Marcos, *Chem. Eng. J.*, 2010, **162**, 415.
33 W.-C. Li, A.-H. Lu, R. Palkovits, W. Schmidt, B. Spliethoff and F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12599.
34 Y. Tong, T. Zaho, F. Li and Y. Wang, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4218.
35 Q. Lei, T. Zaho, F. Li, Y. Wang and N. Sun, *J. Porous Mater.*, 2008, **15**, 643.
36 A. Sachse, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula and B. Coq, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4123.
37 J. Perez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen and J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2530.
38 J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao, K. Morisato, S. Miyazaki and M. Ohira, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 7375.
39 Y. Tokudome, K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Fujita, H. Akamatsu and T. Hanada, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2009, **338**, 506.
40 S. Lu, Y. Liu and Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 634.
41 D. Webb and T. F. Jamison, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 675.
42 A. F. Hafez, A. E. Taggi and T. Lectka, *Chem.–Eur. J.*, 2002, **8**, 4114.

 This Journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2011

Annexe II : Publications en préparation

Study of Diels-Alder reaction in flow with alumina-grafted macro-/mesoporous silica monolith as microreactor

1. Introduction

The Diels-Alder reaction is a cycloaddition [4+2] between a conjugated diene and a substituted alkene, to form a substituted cyclohexene system [1]. The importance of the Diels-Alder reaction is given by the amount of natural products that can be synthesised using this transformation as valuable key step [2]. The Diels-Alder reaction allowed, for example, the first stereoselective synthesis of the opiate morphine [3]. In order to proceed the Diels-Alder reaction a Lewis acid has to be added to the reaction mixture which activates the conjugated diene. Typically Lewis acids used as homogeneous catalysts are based on aluminium (III) or iron (III), for example: $AlCl_3$ et $FeCl_3$ [4]. These homogeneous catalysts show to have several drawbacks as they are difficult to separate from the reaction medium, their regeneration is costly and their toxicity is high. The use of heterogeneous catalysts can avoid the disadvantages related to the homogeneous acid catalysts. The first examples of Diels-Alder reactions catalysed by zeolites showed interesting results, as high yields could be obtained [5]. However, the inconvenient related to the small pore openings of zeolites does not permit the synthesis of bulky molecules. A very interesting approach for bulky molecule synthesis is the use of mesoporous silica materials such as MCM-41 functionalized in surface with aluminium oxide developed by Kugita et al. in 2003 [6]. They revealed that these catalysts are more active in the Diels–Alder reactions than the heterogeneous solid acids such as mesoporous SBA-15, microporous H-ZSM-5 and HY zeolites, amorphous silica–alumina, amberlist 15, active alumina, silica gel and homogeneous acid catalysts such as *p*-toluenesulfonic acid and $AlCl_3$. They evidenced that Diels-Alder reactions between α,β-unsaturated aldehydes and cyclopentadiene achieve 1.5 times higher yields using this alumina functionalized MCM-41 heterogeneous catalysts in comparison to $AlCl_3$. Chemistry in flow is an ever becoming important technique for the implementation of catalytic reactions permitting automation of processes and eliminating filtration steps. Moreover flow chemistry permits safer process control and constant reaction parameters can be assured as temperature, time, flow rate, amount of reactants, solvents etc. [7]. One family of flow reactors are macroporous monoliths which eliminate the inconveniences related to the use of columns filled with grains (e.g. packed-bed reactors), such as low mass transfer and pressure drop. Macroporous monoliths

overcome these drawbacks as they are built up of defined moieties in a geometric body. Several approaches using macroporous monoliths are known for the use as microreactors in flow through reactions [8]. The very first flow reactors were developed in the group of Fréchet and Svec [9] and were based on polymers. These reactors have then been further developed by the group of Kunz and Kirsching [10] to obtain hybrid glass/polymer reactors that have been used for a great variety of organic transformations in flow [11]. A new generation of in flow reactors for the fine chemical production has been used by our group, which are called MonoSil [12]. These monoliths are silica materials with hierarchical porosity that have shown to have higher productivities than classically used batch and packed-bed reactors for catalytic transformations.

In the present paper, we present the optimization of in flow preparation of Diels-Alder products using aluminium oxide modified silica macro-/mesoporous monoliths as microreactors by adjusting monolith lengths and flow rates to improve mass transport and limit deactivation.

2. Experimental

2.1 Synthesis of macro-/mesoporous silica monoliths

46.3 g distilled H_2O and 4.6 g HNO_3 (68%, Aldrich) were mixed for 15 min at 0 °C and 4.79 g of PEO (20 000, Aldrich 99%) were added and stirred for 1 h. Then 37.7 g TEOS (Aldrich 99%) were added and the mixture was stirred for 1 h. The resulting solution was poured into PVC tubes of 10 cm length and 8 mm internal diameter and kept at 40 °C for 3 days. The monoliths were then washed in water and treated in an ammoniac solution (0.1 M) at 40 °C for 20 h. The monoliths were then dried at 40 °C for 24 h and calcined at 550 °C for 8 h. These silica monoliths are hereafter named as parent monolith or MonoSil.

2.2. Synthesis of Al-MonoSil

For the alumina grafting, MonoSil (12 cm length, 6 mm diameter, 0.96 g, 0.016 mol silica) was deposit in a round bottom flask (250 mL) and activated for 2 h at 150 °C under reduced pressure. Then aluminium sec-butoxide (29 g, 0.028 mol, Aldrich 99%) and triethylamine (1.38 g, 0.009 mol, ACROS 98%) were added in a flask containing the monolith in anhydrous toluene (120 mL) at 85 °C, and stirred gently for 8 h (molar composition:

$SiO_2/(secBuO)_3Al/NEt_3$, 1/1.8/ 0.8). The resulting monoliths were washed with toluene, and then stirred gently for 1 day in ethanol (20 mL) and H_2O (0.2 mL). The Al-MonoSil were then dried at 40 °C for 1 day and then calcined at 550 °C for 8 h.

The monoliths were cut in elements of 1, 2, 3 and 4 cm length and cladded before to be used in catalysis, with a heat-shrinkable DERAY PTFE clad for 2 h at 280 °C, and ended by two glass tubes to insure the connections to the pump for flow continuous processes (Fig. 1a).

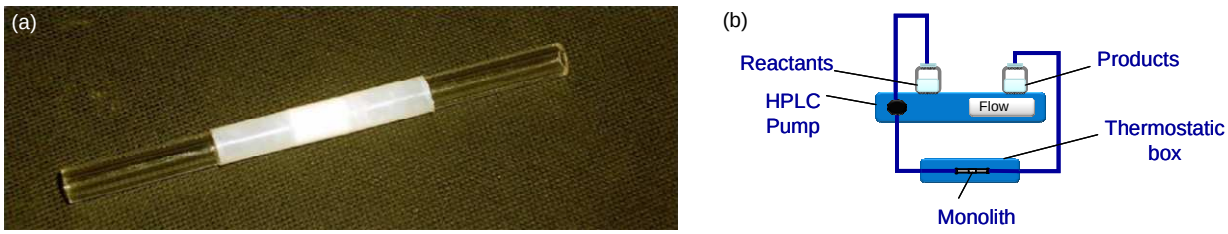


Fig.1. Cladded Al-MonoSil (a). Setup for the in flow catalysis (b).

2.3. Diels-Alder reaction

Diels-Alder reactions were carried out using the cladded Al-MonoSil microreactors in the setup for flow catalysis shown in Fig. 1b. The cladded Al-MonoSils were activated for 4 h at 150 °C under reduced pressure in a schlenk tube prior to be inserted in the setup for the flow catalysis. A solution containing freshly distilled cyclopentadiene (264 mg, 4 mmol) and crotonaldehyde (224 mg, 4 mmol, Aldrich 97%) was prepared in anhydrous dichloromethane (20 mL, Aldrich). This solution is processed through the Al-MonoSil using an HPLC pump at 37 °C with flow rates between 0.01 and 0.4 mL min^{-1}.

The Diels-Alder reactions carried out in the batch reactor are implemented in round bottom flasks (100 mL) under agitation at 1000 rpm with a magnetic stir bar (1 cm) under the same conditions as for flow catalysis using a crushed and sieved fraction (50 – 100 µm) of the Al-MonoSil.

Concentrations of reactants and products were determined by sampling on line to a GC periodically. To obtain pure products, reaction mixtures were purified using flash column chromatography (ethylacetate/hetpane: 10/0.1). After evaporation of solvents a yellow oil is obtained as 3-methyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carbaldehyde.

2.4. Characterization

The physico-chemical properties of the monoliths were characterized by nitrogen sorption, NH_3 and pyridine sorption, scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy. The adsorption–desorption isotherms of nitrogen at 77 K were determined using a Micromeritics ASAP 2010 instrument. The amount and distribution of the acid sites of the materials was monitored by temperature programmed desorption of NH_3 using a Micrometrics AutoChem II 2910. The type of acidity (Lewis and/or Brønsted) of the sample was tested by pyridine adsorption on self-supported pellets of 15 mg and 1.3 cm^2 surface previously activated at 450 °C and then cooled down to 150 °C. Pyridine adsorption (15 mbar) was performed at 150 °C to avoid pyridine physisorption and the excess of pyridine was evacuated under vacuum before recording FTIR spectra using a Vector 22 instrument. After pyridine adsorption, the sample was outgassed stepwise from 200 to 400 °C to characterize the strength of the acidity. The morphology of the monoliths was determined using Hitachi S-4500 I SEM. Mercury porosimetry experiments were carried out with Micromeritics Autopore 9220 equipment. The ^{27}Al MAS NMR spectra were recorded on a Varian VNMRS 400 MHz solid spectrometer with 7.5 mm rotors. A one pulse with proton decoupled was applied with a $\pi/12$ pulse and 60 s recycling delay and a rotation at 20 kHz.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the alumina functionalized silica monolith (Al-MonoSil)

3.1.1. Porosity analysis of Al-MonoSil

Sorption analysis reveals that the functionalization of the silica monolith with aluminium oxide decreases the mesoporous volume from V_{meso} = 1.12 to 0.89 mL g^{-1}, the BET surface area from 550 to 450 m^2 g^{-1} and the mesopore size from 10 to 9 nm (Fig. 2a). The SEM images show that the macroporous network of the original silica monolith has kept intact, presenting macropores of 5 µm and a skeleton thickness of 3 µm (Fig. 1c). Mercury porosimetry analysis confirms the preservation of the macropore sizes and of the macroporous volume of V_{macro} = 1.22 mL g^{-1}.

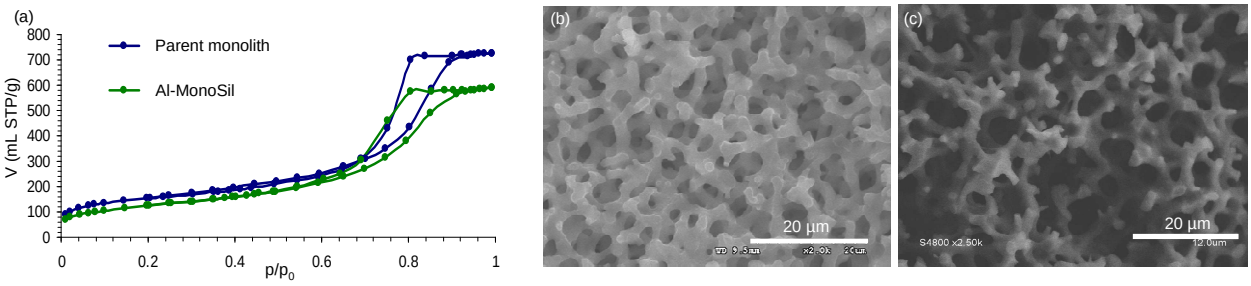


Fig. 2. Nitrogen sorption isotherms at 77 K of the silica macro-/mesoporous monolith and the resulting aluminium oxide functionalized silica monolith (Al-MonoSil) (a). SEM images of the silica monolith (b) and of the Al-MonoSil (c).

3.1.2. Acidity analysis of Al-MonoSil

EDX analysis of a cross section of the Al-MonoSil indicates an even distribution of aluminium throughout the sample with an average Si/Al ratio of 6.7 (Fig. 3a and b), corresponding to 0.12 g of Al_2O_3 per gram of silica monolith. This result is confirmed by elementary analysis.

The ^{27}Al MAS NMR shows a characteristic spectrum of an amorphous alumina or a silico-alumina material, with a high intensity peak at 10 ppm followed by two less intense peaks at 30 and 55 ppm representing hexa-, penta- and tetra-coordinated alumina species, respectively. The functionalization of silica monolith by alumina gives thus mainly Al_2O_3 hexa-coordinated species on the silica surface expecting to give rise to Lewis acidity and a smaller fraction of Si-O-Al tetra-coordinated aluminium usually responsible for Brønsted acidity (Fig. 3c).

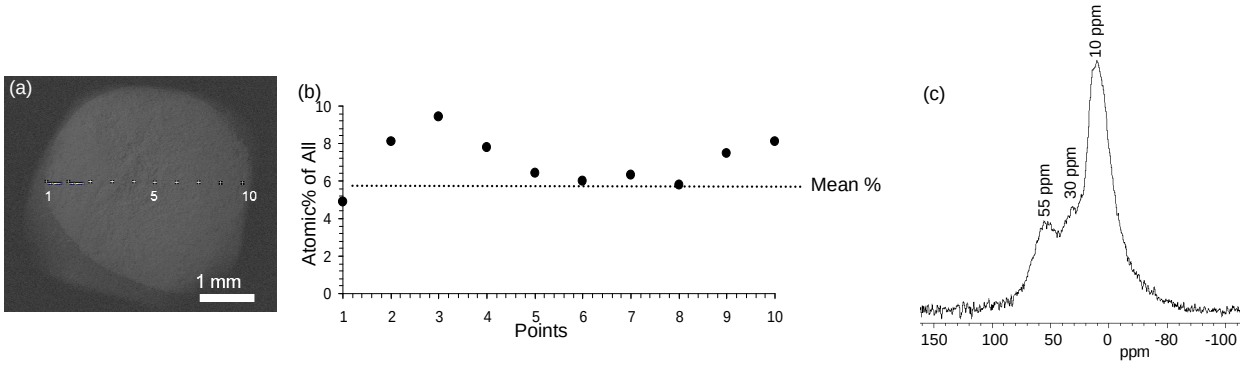


Fig. 3. EDX analysis on a cross-section of the Al-MonoSil (a). Atomic% of Al on the Al-MonoSil cross-section (b). ^{27}Al MAS NMR spectrum of the Al-monoSil (c).

The acidity of the Al-MonoSil has been assessed by ammonia TPD measurement. An acid site density of 0.73 mmol g^{-1} with a large distribution of temperature can be deduced from Fig. 4a. The maximal desorption temperature is around 220 °C which is ascribed to a moderate acid

strength. Stronger acid sites are also present as identified by higher temperature desorption of ammonia (> 350 °C) (Fig. 4a).

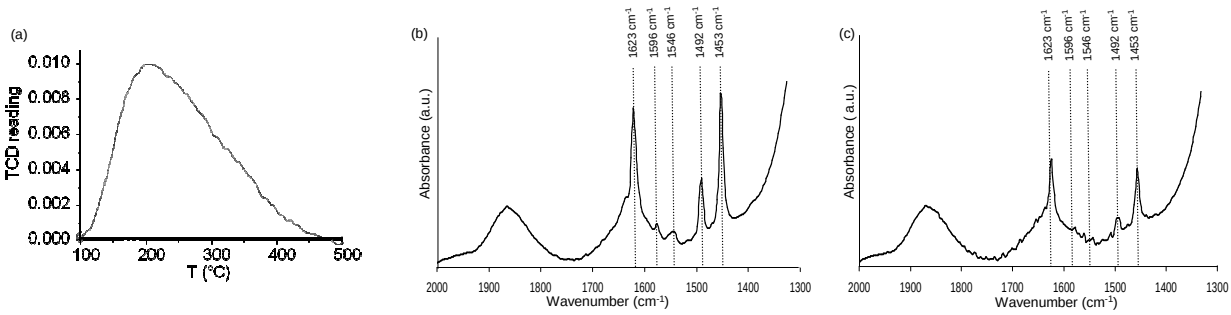
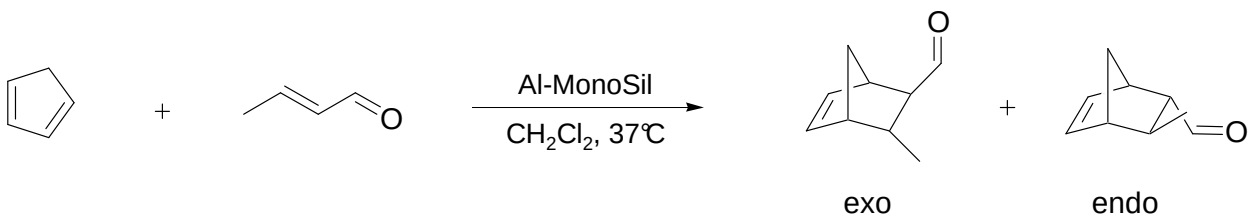


Fig. 4. NH_3 TPD analysis of the Al-MonoSil after desorption at 100 °C for 2 h (a). Pyridine adsorption and FTIR spectra after desorption at 150 °C (b) and 400 °C (c).

Pyridine/FTIR spectroscopy permits the evaluation of Brønsted and Lewis sites to the global acidity. Fig. 4b shows the desorbed sample at 150 °C. The acid sites within Al-MonoSil are mainly of Lewis type given by the higher intensity of the peak at 1453 cm^{-1}. A smaller contribution of Brønsted sites is deduced by the low intensity peak at 1546 cm^{-1}. After desorption at 400 °C only the Lewis sites are visible, showing that some strong Lewis sites are also present on Al-MonoSil (Fig. 4c).

3.2. Diels-Alder reaction with Al-MonoSil

The catalytic reaction preformed with the Al-MonoSil is the Diels-Alder reaction between crotonaldehyde and cyclopentadiene which gives the *exo* and *endo* products presented in scheme 1.



Scheme 1. Diels-Alder reaction between cyclopentadien and crotoaldehyde.

3.2.1. Diels-Alder reaction with Al-MonoSil in batch reactor

Prior to examine the Diels-Alder reaction in flow with Al-MonoSil, the reaction was performed in a batch reactor using a crushed and sieved fraction (50-100 µm) of the Al-MonoSil. From Fig. 5a it can be deduced that the conversion increases with the time and reaches 80 % after 20 h of reaction in accordance with Kugitas results, which show a maximum of 76% conversion [6].

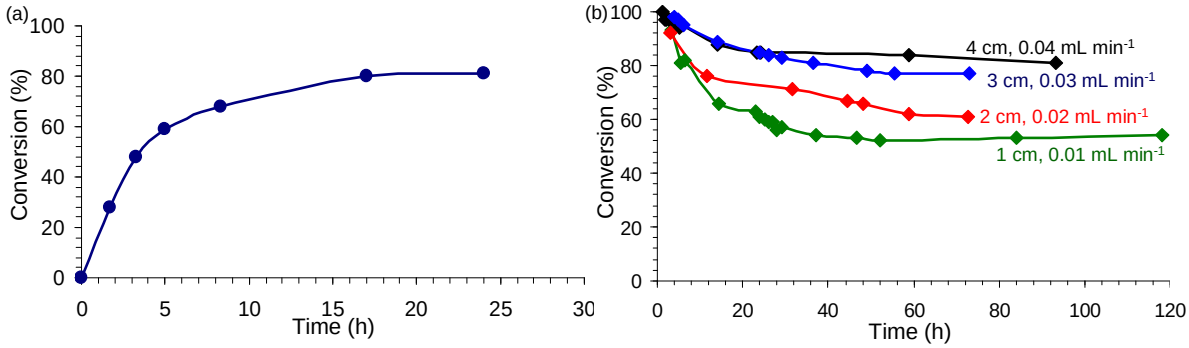


Fig. 5. Crotonaldehyde conversion as function of the reaction time in the batch reactor (a). and in the flow reactors for 4 monoliths Al-MonoSils of different length and flow rate to insure a similar contact time of 16 min (b).

3.2.2. Diels-Alder reaction with Al-MonoSil as microreactor in flow

3.2.2.1. External diffusion limitation study

In order to study the effect of external diffusion limitation, Al-MonoSil monoliths of 6 mm diameter were cut in pieces of different length from 1 to 4 cm, cladded and put in the setup for in flow catalysis (Fig. 1b). The flow rates was adjusted from 0.01 to 0.04 mL min^{-1} for each microreactor in accordance to the increasing length of the monolith (1 to 4 cm) in order to keep the contact time between the catalyst and the reactants constant to 16 minutes (Fig. 5b). The contact time is the ratio between the flow rate (F) and the total porous volume (V_T) ($V_T = V_{macro} + V_{meso}$):

$$\tau = V_T/F$$

For a monolith of x cm length and a weight of m (g) per cm, the total pore volume is expressed as :

$$V_T = x\ m\ (V_{meso} + V_{macro})$$

Therefore the contact time becomes:

$$\tau = \frac{xm\left(V_{meso} + V_{macro}\right)}{F}$$

To maintain a constant contact time the flow rate has to be increased from the same increment as the length of the monolith. For Al-MonoSil, the weight of a 6 mm diameter monolith is 0.076 g cm^{-1} and the mesoporous and macroporous volume are of 0.89 and 1.22 mL g^{-1}, respectively (see section 3.1.1).

In theory external diffusion limitations are observed when the conversion at the steady state is increasing with the flow rate for a constant contact time. This is what is observed for Al-MonoSil for flow rates between 0.01 and 0.03 mL min^{-1}. For the flow rate of 0.04 mL min^{-1} the conversion is the same as for 0.03 mL min^{-1} which shows that there is no more external diffusion limitation for flow rate above 0.03 mL min^{-1}. Hence, flow rates higher than 0.03 mL min^{-1} are necessary to cross efficiently the limiting solvation layer present around the skeleton of the monolith at the entrance of the mesopores. The conversion reached in this condition is 82% at the steady state, which is in accordance with the conversion found in batch with Al-MonoSil and in literature [6]. However the flow study of the Diels-Alder reaction allows putting in evidence that there is some deactivation phenomenon occurring at the early stage of the reaction which was not possible to observe in the batch reactor. In flow reactor the conversion starts at 100% (Fig. 5b) and decreases to 82% after 20 h, revealing that some strong acid sites present on the catalyst (see section 3.1.2) might be responsible for the deactivation and be poisoned by some side-products remaining after reaction strongly anchored on the catalyst. After 20 h reaction, a constant continuous conversion of 82% is observed for more than 4 days without any filtration; revealing the great advantage of using such Al-MonoSil catalysts in flow. In this condition Al-MonoSil catalyst is able to maintain a productivity of 0.021 mmol min^{-1} g^{-1} in flow process.

3.2.2.2. Improvement of productivity

In order to improve the productivity the contact time was decreased from 16 to 3 min by increasing flow rates for a given length of monolith (Fig. 6a). The productivity can be expressed either by mmol of product per g of catalyst and per min or in space time yield (STY) which is the mass of product per volume of catalyst and per hour. In the first case the

productivity (Prod) is expressed as a function of conversion (Conv) and initial concentration of reactant (C_0) by the formula:

$$\Pr od = C_0 Conv \frac{F}{mx} = C_0 Conv \frac{V_T}{\tau}$$

In theory when a reaction is in chemical regime the productivity (or the reaction rate) is constant. Therefore the conversion should increase linearly with the contact time, the slope being proportional to the productivity, following the expression:

$$Conv = \frac{\Pr od}{C_0 V_T} \tau$$

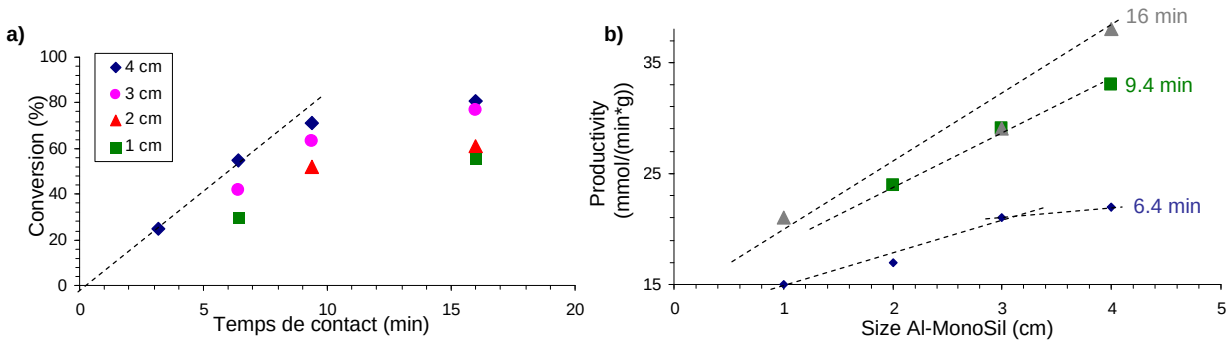


Fig. 6. Crotonaldehyde conversion as function of the contact time (a) and productivity as function of the size of the Al-MonoSil for a given contact time.

For the 4 cm length Al-MonoSil (Fig. 5a) the conversion is increasing linearly with the contact time from 22 to 76% conversion for contact time between 3 and 9.4 min (corresponding to flow rate of 0.4 to 0.07 mL min^{-1}) revealing that the reaction is under chemical regime with a constant productivity of ~ 0.035 mmol min^{-1} g^{-1}. For longer contact times (16 min, 0.04 mL min^{-1}), the conversion is no more following the linearity revealing that the conversion is strongly controlled by the deactivation for such long contact times and the productivity is lower. The optimum productivity (0.035 mmol min^{-1} g^{-1}) combined with high conversion (76%) is obtained for a contact time of 9.4 min (0.07 mL min^{-1}). Even if for a batch reactor a real productivity cannot be given, the “equivalent productivity” for 76% conversion is calculated to be 0.013 mmol min^{-1} g^{-1} after 13 h, therefore 3 times lower than the productivity observed in the flow microreactor.

The corresponding space time yield (STY) for Al-MonoSil of 4 cm length for a flow of 0.07 mL min^{-1} (9.4 min contact time) can be calculated by the following expression:

$$STY = C_0 Conv \frac{F}{vx}$$

with *v* being the volume occupied by the monolith per cm (0.28 mL cm^{-1}). STY is therefore equal to 76 g h^{-1} L^{-1} or to 13 kg of Diels-Alder product produced per week per volume (L) of Al-MonoSil catalyst.

In order to study the reaction at 9.4 min contact time, the productivity was plotted as a function of the catalyst length (or mass). In theory a constant productivity should be obtained if no external diffusion limitations occur. From Fig. 6b, it can be observed that the productivity increases linearly as a function of monolith length for the 9.4 min contact time reaction meaning that under this condition the reaction is limited by external diffusion. This is not the case for the 16 min contact time reactions for flow rates superior to 0.03 mL min^{-1} where the productivity is constant for 3 and 4 cm length monolith as mentioned above. A compromise has to be found between highest conversion and highest productivity for such reactions. Recycling of the Al-MonoSil is possible and similar deactivation patterns are observed.

3.2.2.3. Stereoselectivity of the reaction

As shown in scheme 1 the Diels-Alder reaction between crotonaldehyde and cyclopentadiene gives rise to the two stereoisomers, the *endo* and *exo* products. From the ^{1}H NMR spectra the amount of *endo* and *exo* isomers (Fig. 7) can be calculated. By comparison with spectra given in the literature for derivates of norbonene [13] the peaks for the two carbonyl protons (H_1) could be assigned to the *endo* and *exo* molecules. Thus it can be deduced that the obtained reaction products are of an *endo*/*exo* selectivity of 9/1. This implies that the less stable product is formed in contrast to what is normally found in the literature. [6] Kugita et al. [6] for the same reaction under the same conditions using alumina functionalized MCM-41 show a stereoselectivity of *endo*/*exo* of 1.06 /1 for a conversion of 60% after 2 h of reaction at 37 °C. For a similar conversion in batch Al-MonoSil leads to a stereoselevtivity which is significantly higher (Al-MonoSil : *endo*/*exo* = 9). This is a surprising result, as it has never been described in the literature that the Diels-Alder reaction between cyclopantadiene and crotoanldehyde catalyzed by alumina or Lewis acids based on aluminium(III) give rise to such

high stereoselectivities. Moreover the observed stereoselectivity does not depend on the reaction mode, as comparable selectivities were obtained also for the in flow reactions. We were yet not able to assess the reason for the observed high stereoselectivity, but we presume that the macropores present in the Al-MonoSil could account for it.

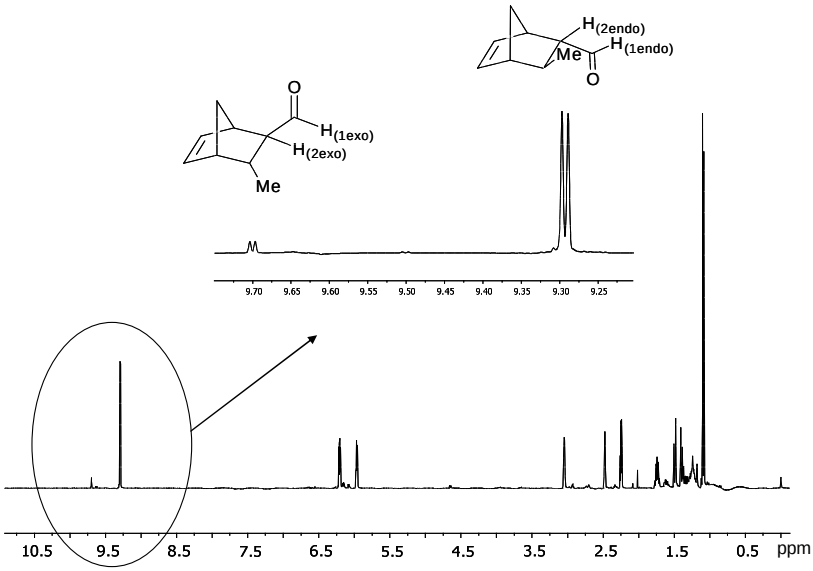


Fig. 7. ^{1}H-NMR spectrum of the purified reaction mixture.

4. Conclusion

An easy method for the functionalization with aluminium oxide of hierarchical macro-/mesoporous silica monoliths has been presented and leads to a new acid catalyst named Al-MonoSil with moderate Lewis acidity and some few strong acid sites. Due to the interconnected and homogeneous system of macropores of 5 µm within the monolith, the Al-MonoSil can be implemented as microreactor for the use of in flow reactions without pressure drop. We have demonstrated that this material can be used as flow-catalyst for the Diels-Alder reactions and that external mass transfer limitations as well as deactivation can be monitored by adjusting monolith length and flow rate. Moreover the Al-MonoSil shows to be three times more productive compared to a batch reactor comporting a crushed and sieved fraction of the Al-MonoSil. We have further evidenced that the use of Al-MonoSil in the reaction of crotonealdehyde and cyclopentene gives rise to a surprisingly high stereoselectivity. Investigations are undertaken in order to explain the observed stereoselectivity.

Acknowledgements. This work was supported by the European Community's Seventh Framework Programme through the Marie-Curie Initial Training Network NANO-HOST, (Grant Agreement ITN 215193-2).

References

[1] O. Diels et K. Alder, *Liebigs Annalen* **1928**, *460*, 98.
[2] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668.
[3] M. Gates, G. Tschudi, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1109.
[4] K. N. Houk, R. W. Strozier, *J. Am Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4094; b) P. V. Alston, R. M. Ottenbrite, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1111.
[5] W. F. Hoelderich, M. Hesse, F. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 226.
[6] T. Kugita, S. K. Jana, T. Owada, N. Hashimoto, M. Onaka, S. Naba, *Appl. Cat. A* **2003**, *245*, 353.
[7] G. Jas, A. Kirschning, *Chem. Eur. J*, **2003**, *9*, 5708.
[8] A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq, F. Fajula, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 259.
[9] a) F. Svec, J.M. J. Frychet, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 820; b) C. Viklund, F. Svec, J. M. J. Frychet, K. Ignum, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 744; c) E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Frychet, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1169; d) N. Hird, I. Hughes, D. Hunter, M. G. J. T. Morrison, D. C. Sherrington, L. Stevenson, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9575; e) J.A. Tripp, J.A. Stein, F. Svek, J.M. J. Frychet, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 195; f) J.A. Tripp, F. Svec, J.M. J. Frychet, J. *Comb. Chem.* **2001**, *3*, 216.
[10] A. Kirschning, C. Altwicker, G. Dräger, J. Harders, N. Hoffmann, U. Hoffmann, H. Schönfeld, W. Solodenko, U. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3995.
[11] a) U. Kunz, A. Kirschning, H.-L. Wen, W. Solodenko, R. Cecilia, C. O. Kappe, T. Turek, *Catalysis Today* **2005**, *105*, 318; b) K. Mennecke, R. Cecilia, T. N. Glasnov, S. Gruhl, C. Vogt, A. Feldhoff, M. A. L. Vargas, C. O. Kappe, U. Kunz, A. Kirschning, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 717; c)W. Solodenko, U. Kunz, G. Jas, A. Kirschning, *Bioorganic & Medical Chemistry Lett.* **2002**, *12*, 1833; d) W. Solodenko, H. Wen, S. Leue, F. Stuhmann, G. Sourkouni-Argirusi, G. Jas, H. Schönefeld, U. Kunz, A. Kirschning, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3601; e) K. Mennecke, A. Kirschning, *beilstein Journal of Organic Chemistry* **2009**, *5*, 1.
[12] a) A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, B. Coq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4967, b) A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, P. Creux, B. Coq, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011** *140*, 58.
[13] a) J. C. Davis, T. V. Van Auken, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3900; b) W. Heinen, L. N. Ballijns, W. J. A. Wittenburg, R. Winters, J. Lugtenburg, M. Van Duin, *Polymer* **1999**, *40*, 4353.

In situ MOF synthesis in macro-/mesoporous silica monolith for catalysis in flow

1. Introduction

MOFs (Metal Organic Frameworks) are crystalline structures that consist of a metal ion and organic ligands [1]. Thanks to their microporous structure and their low weight these materials develop high specific surface areas and large microporous volumes. For these reasons they find applications as optoelectronic devices [2], detectors [3], gas storage [4] and catalysts [5]. One member of the MOF family is the CuBTC [$Cu_3(BTC)_2$] (BTC = 1,3,5-benzene tricarboxylate) with comparable structure to zeolites [6], having a cubic structure and containing parallel channels of 0.9 nm diameter and tetrahedral cages of 0.5 nm size that are connected to the channels by triangular windows of 0.35 nm diameter [7]. Due to the Cu^{2+} present in the CuBTC, this material shows to have important catalytic activities for reactions catalysed by Lewis acids, such as the Diels-Alder reactions, isomerisation of α-pinene oxide, citronellal cyclization [8] and Friedländer reactions [9].

The latter is the reaction between 2-aminobenzoketones and ketones for the formation of quinoline derivatives [10]. The Friedländer reaction presents a key step in the synthesis of N-heterocycles for the pharmacological industry [11]. Recently, several articles have been dealing with the quest for efficient catalyst for this reaction [9][12]. The in situ synthesis of CuBTC inside the mesoporous matrix of silica materials is a novel strategy to combine the advantages of both materials: the activity of CuBTC and the morphology of the support necessary to pack a column for flow applications. For instance, CuBTC was synthesized *in situ* in the porosity of a mesoporous silica of 5 µm particle size (named Nucleosil-100, usually used as chromatographic stationary phase) with a stable precursor solution of CuBTC. This strategy allows to join the well defined morphology of the silica particles suitable for column packing with the separation properties of CuBTC giving rise to narrow and symmetric chromatographic peaks [13]. The separation properties arise from the interactions of substrates with the conjugated π electron system of the CuBTC [14]. The resulting hybrid material CuBTC-Nucleosil shows thin chromatographic peaks with high resolutions whereas pure CuBTC presenting particles of inhomogeneous size gives large peaks and bad separations.

Recently, we have shown that hierarchical macro-/mesoporosity silica monoliths are very active and suitable materials for the implementation of flow-through reactions as catalytic

microreactors. We have demonstrated that these monoliths can be used to increase yields and productivities of reaction outcomes [15]. Furthermore the use of macroporous monoliths as flow reactors permits process automation and the elimination of the filtration step. Flow chemistry allows safer process control and constant reaction parameters can be assured as temperature, time, flow rate, amount of reactants, solvents etc. [16]. These flow reactors eliminate the inconveniences related to the use of columns filled with grains (e.g. packed-bed reactors), such as packing problems, mass transfer limitations and pressure drop, as monoliths are built up of defined moieties in a geometric body with homogeneous and isotropic macropores (5 μm) insuring very god mass transfers properties with low pressure drop. Their small skeleton thickness of 3 μm insures small diffusion pathways and reduces diffusion limitations.

In this communication, we present the *in situ* synthesis of CuBTC within the structure of hierarchical macro-/mesporous silica monoliths and their use as catalytic microreactors for the in flow implementation of the Friedländer reaction.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of the macro-/mesoporous silica monolith

46.3 g distilled H_2O and 4.6 g HNO_3 (68%, Aldrich) were mixed for 15 min at 0 °C and 4.79 g of PEO (20 000, Aldrich 99%) were added and stirred for 1 h. Then 37.7 g TEOS (Aldrich 99%) were added and the mixture was stirred for 1 h. The resulting solution was poured into PVC tubes of 10 cm length and 8 mm internal diameter and kept at 40 °C for 3 days. The monoliths were then washed in water and treated in an ammoniac solution (0.1 M) at 40 °C for 20 h. The monoliths were then dried at 40 °C for 24 h and calcined at 550 °C for 8 h. These silica monoliths are hereafter named as parent monolith or MonoSil.

2.2. Synthesis of the CuBTC-MonoSil

Two precursor solutions are prepared in a 50 mL beaker using $Cu(NO_3)_2,3H_2O$ (1.22 g, 5 mmol, Aldrich 99%) and 1,3,5-benzenetricarboxylate (BTC) (0.58 g, 2.76 mmol, Aldrich 99%) in DMSO. Solution 1 contains 5 g of DMSO for the preparation of CuBTC-MonoSil-1 and solution-2 contains 10 g of DMSO for the synthesis of CuBTC-MonoSil-2. The parent

monolith (MonoSil, 4 cm, 320 mg) is activated at 150 °C for 4 h under reduced pressure and is then immerged in 4 mL of the CuBTC precursor solution in a polypropylene reactor, which is then heated to 100 °C for 3 h. The monolith is then transferred to a round bottom flask with reflux condenser and heated for 1 h with 20 mL ethanol. The monolith is dried at 80 °C for 2 h and then at 120 °C for 12 h. For the use as flow reactor, the monoliths are ended with two glass tubes and cladded with a heat-shrinkable Teflon clad (Plastimeuse) at 180 °C for 2 h. (Fig. 1a).

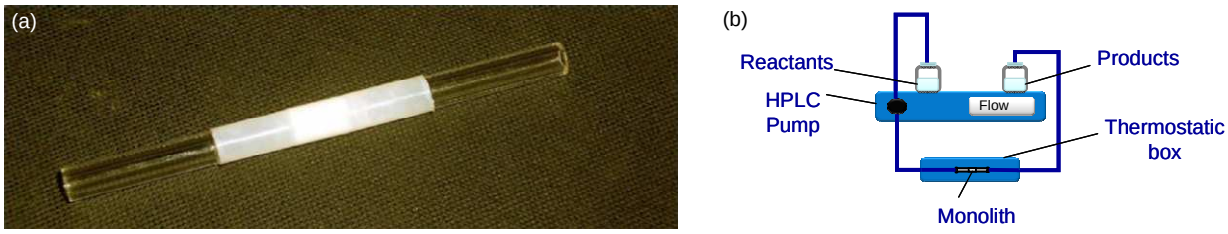


Fig.1. Cladded MonoSil (a). Setup for the in flow catalysis (b).

2.3. Friedländer reaction

The CuBTC-MonoSil-1 and CuBTC-MonoSil-2 (4 cm, 0.308 g) are activated under reduced pressure at 100 °C for 4 h in a schlenk tube. The monoliths are then placed in the setup for the in flow catalysis (Fig.1b). A solution consisting of 2-aminobenzophenone (3 mmol, 0.591 g, Aldrich 97%) and acetylacetone (294 mmol, 25.4 g, Aldrich 99%) is prepared and processed thought the monolith with a flow rate of 0.5 mL min^{-1} at 80 °C. Concentrations of reactants and products were determined by sampling on line to a GC periodically.

2.4. Characterization

The physico-chemical properties of the monoliths were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), nitrogen sorption, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetrig analysis (TGA). XRD patterns were taken on a Bruker AXS D8 diffractometer by using CuKα radiation and Ni filter. The adsorption–desorption isotherms of nitrogen at 77 K were determined using a Micromeritics ASAP 2010 instrument after outgassing at 100°C. The morphology of the monoliths was determined using Hitachi S-4500 I SEM. TGA analysis was carried out using a NETZSCH Iris TG 209C with a temperature range from 25 to 900 °C with a ramp of 10 °C min^{-1}.

3. Results and discussion

3.1. Analysis of pure CuBTC

Prior to develop the *in situ* synthesis of CuBTC in the monoliths, crystals of CuBTC have been prepared from the same precursor solution for comparison. The precursor solution-1 consisting of $Cu(NO_3)_2$ and BTC was evaporated at 120 °C in order to get pure CuBTC crystals (Fig. 2 and 3). The XRD pattern shows characteristic peaks of the CuBTC structure (Fig. 3a). From the SEM image the crystal sizes are between 20 and 30 µm (Fig. 2c). TGA (Fig. 2a) shows a first weight loss of 23.2 % between 60 and 150 °C due to water loss corresponding to 10 molecules of water per Cu_3BTC_2 unit in close agreement with literature result giving 9 molecules of water per Cu_3BTC_2 [17]. A second sharp weight loss of 45.1% between 280 and 360 °C corresponds to the loss of the organics present in the CuBTC. Residual masse (31.7 %) is assigned to CuO formed during calcination. Dehydrated CuBTC contains therefore 58.7 % of organic and this value will be used to calculate by TGA the amount of CuBTC present in the monoliths in the following part. Nitrogen sorption isotherm of the resulting powder CuBTC (Fig. 2b) reveals a BET surface area of 700 m^2 g^{-1} and a microporous volume of 0.30 mL g^{-1}. These values are lower to that found in the literature for classical synthesis of CuBTC where specific surface areas of 1571 m^2 g^{-1} and microporous volumes of 0.79 mL g^{-1} are reported [17]. This difference is probably due to a lower organization of the entire CuBTC prepared of the DMSO precursor solution essential for the impregnation of CuBTC into the monoliths.

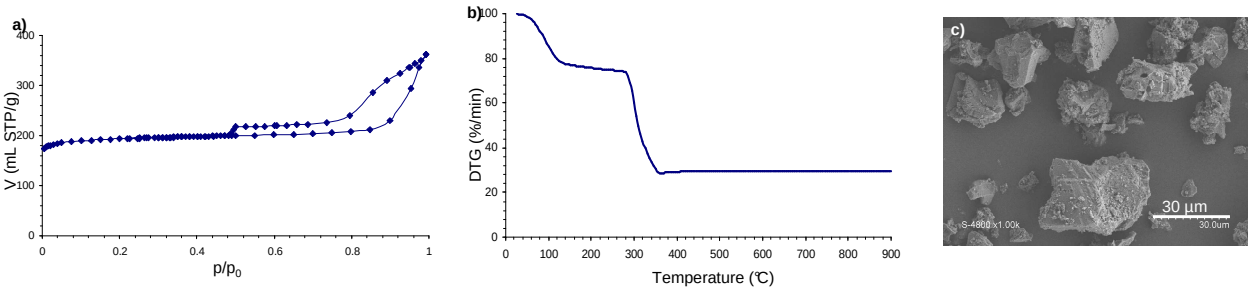


Fig. 2. TGA (a); Nitrogen Sorption isotherm at 77K (b); SEM image (c) of the pure CuBTC obtained by evaporation in DMSO precursor solution-1.

3.2. In situ synthesis of CuBTC in macro-/mesoporous silica monoliths

The impregnation of the CuBTC precursor solutions in the macro-/mesoporous silica monoliths gives two materials CuBTC-MonoSil-1 (using the concentrated precursor solution-1) and CuBTC-MonoSil-2 (using the diluted precursor solution-2). Both monoliths present a homogeneous blue colour in the entire monolith (Fig. 3). Textural features of CuBTC-MonoSil hybrid materials are given in table 1.

Table 1. CuBTC content and textural features of the different monoliths.

Sample	ATG* (g_{CuBTC}/g_{silica})	Mesopores size (nm)	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	Mesoporous volume ($mL\ g^{-1}$)
Parent monolith	0	12.5	528	1.17
CuBTC-MonoSil-1	0.26	11.0	333	0.80
CuBTC-MonoSil-2	0.32	11.5	492	0.88

* g dehydrated CuBTC /g SiO_2 monolith.

The XRD patterns (Fig. 3) show that the CuBTC-MonoSil-1 presents the majority of the peaks of the pure CuBTC presumably due to the presence of large crystals in the macropores, whereas CuBTC-MonoSil-2 presents only two small and large peaks expected for small crystallites of CuBTC embedded in the mesopores of 12 nm diameter of the monolith. The large bump at $2\Theta = 20°$ for both CuBTC-MonoSil materials is characteristic of amorphous silica of the monolith skeleton.

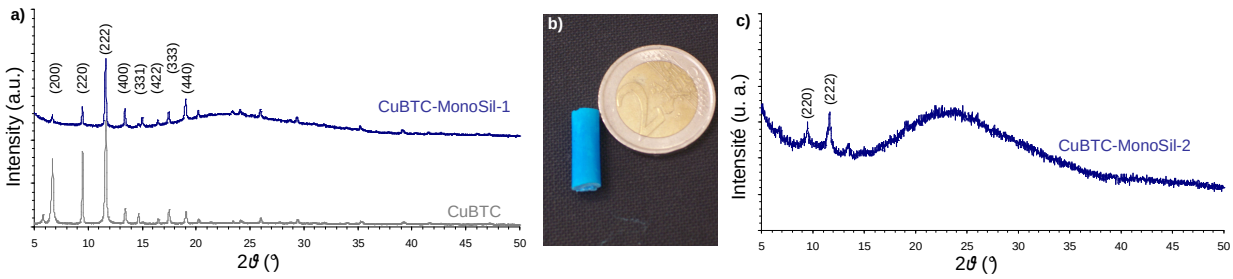


Fig. 3. XRD pattern of CuBTC-MonoSil-1 (a) and CuBTC-MonoSil-2 (c); Picture of the CuBTC-MonoSils (b).

The amount of CuBTC in the hybrid materials is deducted from the organic weight loss in TGA at 300 °C and represents 0.26 and 0.32 g of dehydrated CuBTC per gram of silica for CuBTC-MonoSil-1 and CuBTC-MonoSil-2, respectively. It is to notice that for CuBTC-

MonoSil-2 the sharp loss of organic occurs at a slightly higher temperature (between 300 and 320 °C) in comparison to CuBTC-MonoSil-1 (organic weight loss between 280 and 300 °C) showing a better stabilization of the CuBTC crystallites inside the mesopores of the monolith. EDX analysis reveals an even distribution of copper throughout the cross-sections of the monoliths and the amount of CuBTC is comparable to the results obtained from TGA.

Nitrogen sorption isotherms of the CuBTC-MonoSil-1 and CuBTC-MonoSil-2 materials feature a type IV isotherm characteristic of mesoporous materials as the parent silica monolith. In order to compare the isotherms of the hybrid CuBTC-MonoSil materials with the initial isotherm of the parent silica monolith the volume usually expressed per g of material has been corrected by the mass of the CuBTC present in the hybrid materials; therefore all isotherms in Fig. 4 are presented per g of silica. This comparison serves to localize the CuBTC moieties in the monoliths. If the CuBTC crystals are located outside of the mesopores the same isotherm as the parent silica monolith should be recovered with a slight excess (around 50 mL STP/g or 0.08 mL/g) of volume uptake before and after capillary condensation due to the microporous volume of the 0.3 g CuBTC itself. The resulting isotherms of the CuBTC-MonoSil materials show that this is not the case, thus CuBTC crystals are either located within the mesopores or are blocking the entrance of the mesopores. In both CuBTC-MonoSil materials the pore diameter decreases from 12.5 and 11.5 nm for CuBTC-MonoSil-1 and CuBTC-MonoSil-2, respectively. This shows that for both hybrid monoliths some CuBTC crystallites are present in the mesopores giving rise to a diminution of the average pore diameter.

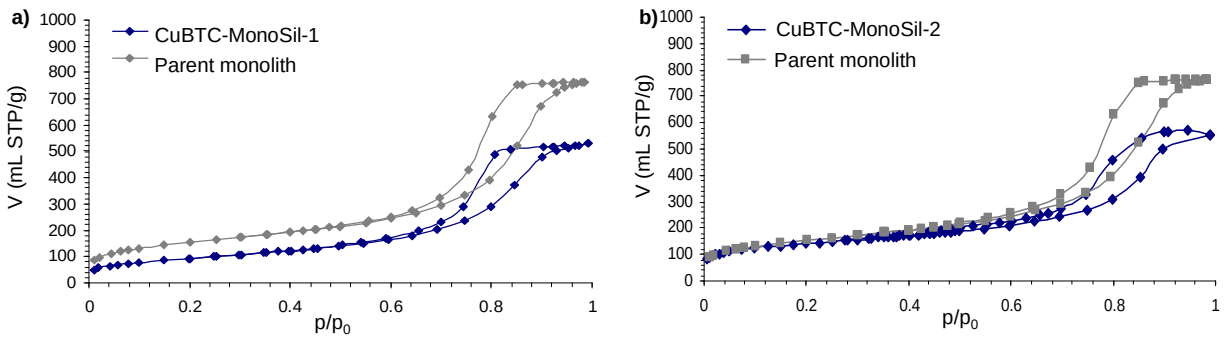


Fig. 4. Nitrogen sorption isotherms of the parent monolith and CuBTC-MonoSil-1 (a), CuBTC-MonoSil-2 (b) where the volumes have been corrected and expressed per g of silica.

For the CuBTC-MonoSil-1, the BET surface area decreases from 520 to 325 $m^2\ g_{SiO2}^{-1}$ and the mesoporous volume from 1.16 to 0.78 mL g_{SiO2}^{-1} in comparison to the parent silica monolith. This indicates a similar variation of the surface (37 %) and the pore volume (33 %) revealing that the entrance of around 35% of the mesopores are entirely blocked by CuBTC crystals which might have nucleated in the mesoporosity and grown in the macroporosity.

For the CuBTC-MonoSil-2 the surface area is unchanged (520 m^2 g^{-1}) and the mesoporous volume decreases from 1.16 to 0.87 mL g_{SiO2}^{-1}. This implies a loss of 25% of mesoporous volume but without diminution of the surface area. This indicates therefore that the CuBTC crystals are mainly located inside the mesopores in CuBTC-MonoSil-1 as suggested by XRD (Fig. 3). If all CuBTC crystallites were inside the mesoporosity the surface area should have increased due to the additional microporosity of the CuBTC. Hence in CuBTC-MonoSil-2 there is also a very small fraction of mesopores entirely blocked by few larger CuBTC crystals. SEM pictures confirm these assumptions as CuBTC-MonoSil-1 (Fig.5 top) present an important amount of CuBTC faceted crystals of 0.5 to 1 µm in the macropores at the surface of the monolith skeleton blocking therefore the entrance of the mesopores. By contrast, the pictures obtained for the CuBTC-MonoSil-2 show a complete absence of crystals in the macroporosity, which confirms that the majority of the CuBTC nanocrystals are formed within the mesopores.

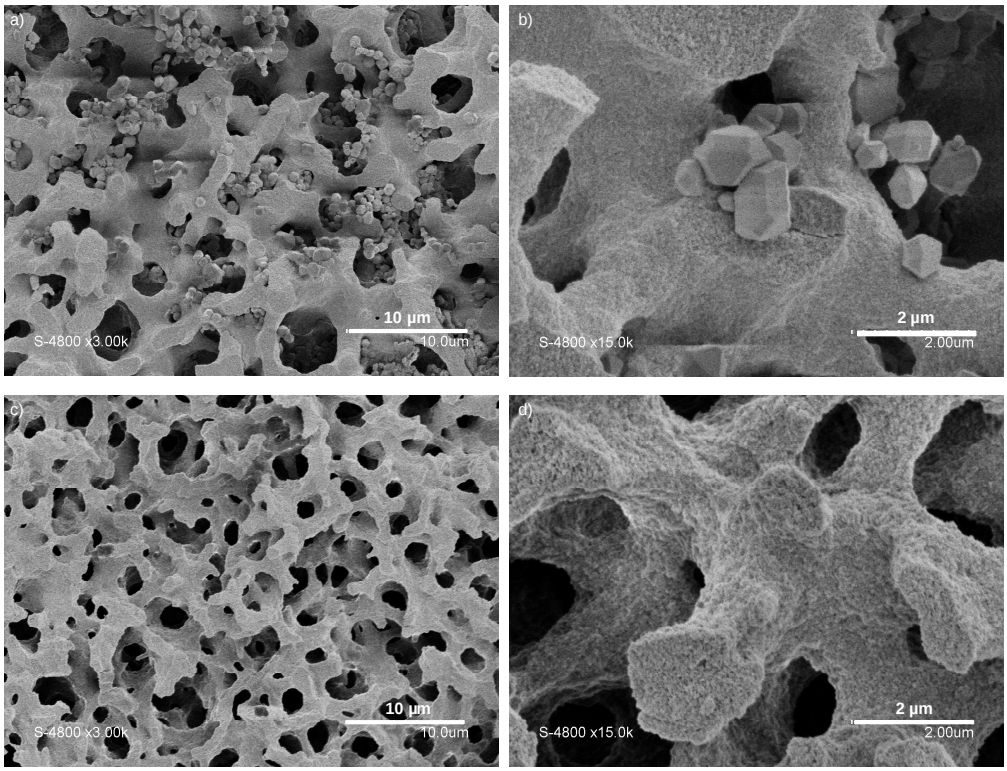
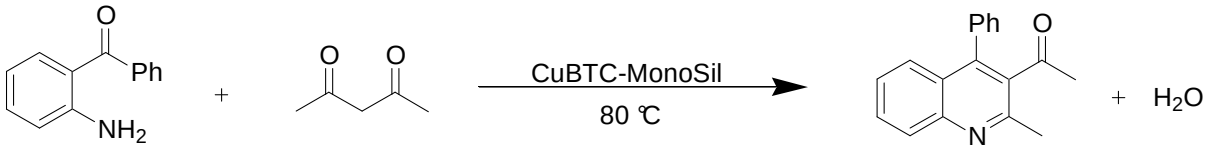


Fig. 5. SEM images of CuBTC-MonoSil-1 (a, b) and CuBTC-MonoSil-2 (c,d).

Hence, by using a concentrated precursor solution of CuBTC in DMSO we were able to grow CuBTC crystals (0.5-1 µm) mainly in the macroporosity of the monolith (CuBTC-MonoSil-1) and by using a diluted CuBTC precursor solution nanocrystals of CuBTC are formed inside the mesoporosity of the monolith (CuBTC-MonoSil-2).

3.3. CuBTC-MonoSil for the Friedländer reaction in flow

In literature commercial CuBTC (Aldrich) in form of bulky crystals of 1 to 10 µm has been successfully used as catalyst for the Friedlander reaction between 2-aminobenzophenone and acetylacetone in batch experiment under similar conditions to ours [9]. Authors found that the conversion of 2-aminobenzophenone increases with the time and reaches 90 and 100 % conversion after 2 and 4 h, respectively, where the reaction was ended [9]. As comparison our hybrid CuBTC-silica monolith material (CuBTC-MonoSil-1) was tested after cladding with the Teflon clad (Fig. 2) as catalytic flow microreactor for the same Friedländer reaction between 2-aminobenzophenone and acetylacetone (scheme 1).



Scheme 1. Friedländer reaction between 2-aminobenzophenone and acetylacetone.

The flow rate at which the reactants were processed through the CuBTC-MonoSil-1 is 0.5 mL min^{-1}. The conversion of 2-aminobenzophenone starts at 90 % and reaches a steady conversion of 85% after 4 h and remains constant for more than 24 h corresponding to a continuous productivity of 0.5 mmol min^{-1} g^{-1} (Fig. 6). This shows that this hybrid CuBTC-silica monolith can be used as catalytic microreactor for the in flow implementation of the Friedländer reaction. A productivity of 858 tonnes of products could be formed per kg of CuBTC in one day. As comparison with the batch experiment an “equivalent productivity” can be calculated per g of catalyst and is equal to 0.86 mmol min^{-1} g^{-1} as 90% conversion of 2-aminobenzophenone was obtained after 2 h of reaction [9]. However the productivity of the batch is calculated per g of CuBTC. Therefore if the productivity of CuBTC-MonoSil is expressed per g of CuBTC, the achieved productivity is 2.2 mmol min^{-1} g_{CuBTC}^{-1} thus, about 3 times more productive than the batch experiment. This is probably due to the better diffusion and mass transfer usually encountered with such hierarchical macro-/mesoporous silica monoliths and also probably due to the smaller size of the CuBTC crystals synthesized *in situ* in the monolith.

Moreover another phenomenon can be observed in flow that was not possible in the batch experiment. After 24 h of reaction the conversion progressively decreases within time and achieved 71 and 42% after 2 and 4 days, respectively (Fig. 6). This reveals the degradation of the CuBTC within time presumably due to the hydrolysis of CuBTC units by the of water

produced in the Friedländer reaction (scheme 1). Another explanation could be the leaching of some CuBTC crystals from the monolith within time as some blue powder was found in the residues of some of the filtered product fractions.

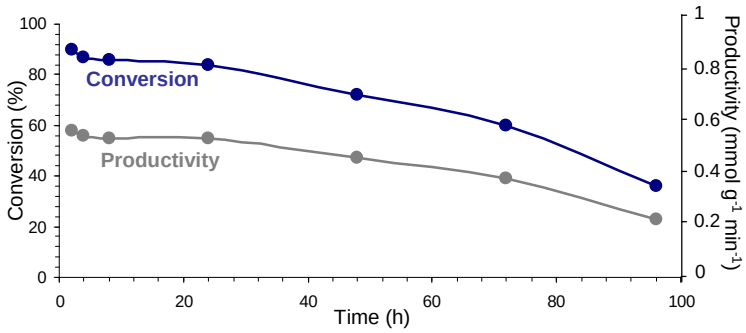


Fig. 6. 2-aminobenzophenone conversion and productivity of the Friedlaender reaction.

The CuBTC-MonoSil-2 presenting nanocrystals of CuBTC within the mesoporosity of the monolith will be tested soon as microreactor for the Fiedländer reaction to evaluate its efficiency.

4. Conclusion

We were able to prepare a functional hybrid material by introducing CuBTC inside the porosity of a silica monolith with hierarchical macro-/mesoporosity. By adjusting the concentration of the precursor solution CuBTC was synthesized either in the macropores of the monolith or as nanocrystals inside the mesopores of the monolith. Due to the morphology of the monolith material the resulting hybrid can be used as catalytic microreactor for in flow applications, combining the advantages of both materials. We have demonstrated that the CuBTC functionalized monolith shows high productivity for at least 24 h for the Friedländer reaction. The decrease of the conversion is observed for longer reactiontimes and is probably due to the degradation of some CuBTC crystals by hydrolysis. Thus, hydrolysis stable MOFs based on Fe and Zn (UiO-66, MIL-88A, MOF-5, ZIF-8,..) should be tested instead of CuBTC. CuBTC-MonoSil with nanocrystals of CuBTC inside the mesoporosity will soon be tested as microreactor and may show promising results due to the stabilization of CuBTC within the mesopores.

Acknowledgements. This work was supported by the European Community's Seventh Framework Programme through the Marie-Curie Initial Training Network NANO-HOST, (Grant Agreement ITN 215193-2).

References

[1] a) A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268; b) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
[2] F. X. L. I. Xamena, A. Corma, H. Garcia, *J. Phys.* Chem. C **2007**, *111*, 80.
[3] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jorda, H. Garc_a, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1080.
[4] M. P. Suh, Y. E. Cheon, E. Y. Lee, *Coord. Chem. Rev*. **2008**, *252*, 1007.
[5] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 7502.
[6] S. S.-Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, Science 1999, 283, 1148 –1150.
[7] A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bülow, Q. M. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 713.
[8] L. Alaerts, F. Thibault-Starzyk, E. Séguin, J. F. M. Denayer, P. A. Jacobs, D. E. De Vos, *Stud. Surf. Sci. Cat.* **2007**, 170, 1996
[9] R. M. Martín-Aranda, J. Čejka, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 141.
[10] L. I. Smith, J. W. Opie, *Organic Syntheses* 1955, 3, 56.
[11] J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, A. Samadi, M. do Carmo Carreiras, E. Soriano, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2652 .
[12] D. Garella, A. Barge, D. Upadhyaya, Z. Rodriguez, G. Palmisano, G. Cravotto, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 120.
[13] R. Ameloot, A. Liekens, L. Alaerts, M. Maes, A. Galarneau, B. Coq, G. Desmet, B. F. Sels, J. F. M. Denayer, D. E. De Vos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3735.
[14]R. Ahmad, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Langmuir* **2009**, *25*,11977.
[15] a)A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, B. Coq, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4967; b) A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, P. Creux, B. Coq, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *140*, 58.
[16]G. Jas, A. Kirschning, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5708.
[17]Z. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, Energy Procedia **2009**, *1*, 1265.

Résumé : L'objectif de ce travail est la synthèse et la fonctionnalisation de monolithes siliciques à porosité hiérarchique et leur utilisation en tant que microréacteur en catalyse sous flux. Une synthèse reproductible de monolithes siliciques a été mise à point. La fonctionnalisation avec une variété de fonctions a été réalisée, telle que la fonctionnalisation avec des groupements aminopropyle, avec de l'oxyde d'aluminium, par incorporation des MOFs (CuBTC) et par dépôt de nanoparticules de palladium. Les monolithes fonctionnalisés ont été testés en tant que microréacteurs catalytiques sous flux pour les réactions de Knoevenagel, de Diels-Alder et de Friedländer et montrent dans plusieurs cas une augmentation de la productivité des réactions par rapport aux réacteurs batch ou à lit fixe et permettent une automatisation des procédés. La transformation pseudomorphique de monolithes siliciques en monolithes zéolithiques en phase SOD et LTA a été mise a point. Nous avons ainsi montré la première utilisation d'un monolithe macroporeux à base de zéolithes en tant que microréacteur pour la synthèse de produits de chimie fine en continu. Les monolithes zéolithiques ont aussi été évalués pour l'échange d'ions en dynamique et sont prometteurs pour une application en tant que matériaux pour la décontamination d'effluents radioactifs.
Mots-clefs : Monolithes, Catalyse hétérogène, Catalyse sous flux, Microréacteurs, Transformation pseudomorphique, Monolithes zéolithiques.

Synthesis of silica and zeolite monoliths with hierarchical porosity as microreactors for in-flow catalysis

Abstract: The aim of this work is the synthesis and the functionalization of silica monoliths with hierarchical porosity and their use as catalytic microreactors for flow-through chemistry. A reproducible synthesis of the silica monoliths was elaborated. The functionalization with a variety of functions has been performed, such as aminopropyl groups, aluminium oxide, MOFs (CuBTC), and palladium nanoparticles. These functionalized silica monoliths have been used for the Knoevenagel condensation, Diels-Alder reaction and Fiedländer reaction, where they show increasing productivities compared to classically used reactors (batch, packed-bed) and enable process automation. The pseudomorphic transformation of silica monoliths in zeolite monoliths in the SOD and LTA phase has been elaborated. We have preformed the first implementation of a macroporous zeolite monolith as microreactor for the fine chemical production in flow continuous conditions. The zeolite monoliths have been tested for dynamic ion exchange and are promising materials for the use as decontaminants of radioactive discharges.
Keywords: Monoliths, Heterogeneous catalysis, Flow catalysis, Microreactors, Pseudomorphic transformation, Zeolite monoliths.

INSTITUT CHARLES GERHARDT DE MONTPELLIER
UMR 5253, CNRS-ENSCM-UMI-UMII
Équipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé
8, Rue de l'Ecole Normale
34296 Montpellier Cedex 5
France

The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme through the Marie Curie Initial Training Network NANO-HOST, under grant agreement n° 215193-2.