



HAL
open science

Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures

David Peralta

► **To cite this version:**

David Peralta. Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011. Français. NNT : 2011MULH5711 . tel-00730462

HAL Id: tel-00730462

<https://theses.hal.science/tel-00730462>

Submitted on 10 Sep 2012

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

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

Université de Haute Alsace

THESE

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Haute Alsace

Ecole doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494)

Discipline : Chimie des Matériaux

David PERALTA

Sujet :

Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures

Soutenue à l'école nationale supérieure de chimie de Mulhouse, le 2 février 2011 devant le jury composé de :

Dr. Philip LLEWELLYN	Rapporteur, Université Aix Marseille I, II, III
Prof. Joeri DENAYER	Rapporteur, Université de Bruxelles (Belgique)
Dr. Christian SERRE	Président, Université de Versailles St-Quentin
Dr. Gerhard PIRNGRUBER	Responsable scientifique, IFP Energies Nouvelles
Prof. Angélique SIMON-MASSERON	Directeur, Université de Haute Alsace
Dr. Gérald CHAPLAIS	Codirecteur, Université de Haute Alsace
Dr. Karin BARTHELET	Membre invité, IFP Energies Nouvelles

Université de Haute Alsace

THESE

En vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Haute Alsace

Ecole doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494)

Discipline : Chimie des Matériaux

David PERALTA

Sujet :

Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures

Soutenue à l'école nationale supérieure de chimie de Mulhouse, le 2 février 2011 devant le jury composé de :

Dr. Philip LLEWELLYN	Rapporteur, Université Aix Marseille I, II, III
Prof. Joeri DENAYER	Rapporteur, Université de Bruxelles (Belgique)
Dr. Christian SERRE	Président, Université de Versailles St-Quentin
Dr. Gerhard PIRNGRUBER	Responsable scientifique, IFP Energies Nouvelles
Prof. Angélique SIMON-MASSERON	Directeur, Université de Haute Alsace
Dr. Gérald CHAPLAIS	Codirecteur, Université de Haute Alsace
Dr. Karin BARTHELET	Membre invité, IFP Energies Nouvelles

REMERCIEMENTS

Cette thèse a fait l'objet d'une collaboration entre l'IFP Energies Nouvelles (direction Catalyse et Séparation) et l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC) de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M - LRC 7228 CNRS-UHA).

Je tiens à remercier Monsieur Joeri Denayer, Monsieur Philip Llewellyn et Monsieur Christian Serre pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse en faisant partie de mon jury.

Je tiens également à remercier Madame Angélique Simon-Masseron et Monsieur Gérald Chaplais pour leur accueil chaleureux lors de mes séjours à l'Université de Haute Alsace ainsi que pour leurs conseils et pour la disponibilité dont ils ont fait preuve au cours de ces trois années.

Je souhaiterais également témoigner ma plus profonde gratitude et mes plus sincères remerciements à Madame Karin Barthelet et Monsieur Gerhard Pirngruber. Leurs connaissances et la patience dont ils ont fait preuve tout au long de ces trois années a permis de mener à bien cette thèse. Apprendre mon futur métier à leur côté a été pour moi une expérience très enrichissante dont je leur suis vraiment reconnaissant.

Merci à Madame Céline Chizallet et Madame Anne-Agate Quoineaud pour les calculs de DFT et les analyses IRFT, respectivement. Je remercie également Monsieur Karim Adil pour la résolution structurale de l'IM-22.

Mes remerciements vont également Madame Michèle Maricar pour son appui technique pour les tests de séparation ainsi que Monsieur Eric Llido et Monsieur Charles Leroux pour leur accueil et leur aide au laboratoire de synthèse de Lyon. Je souhaite également remercier les différents services d'analyse de l'IFP Energies Nouvelles, en particulier la direction Physique et Analyse pour toutes les mesures d'adsorption d'azote et leur sympathie.

Je remercie l'ensemble du personnel du département séparation de l'IFP Energies nouvelles ainsi que le personnel de l'équipe à Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse pour leur sympathie et pour l'agréable cadre de travail qu'ils ont su créer.

Je tiens également à remercier l'ensemble des doctorants que j'ai pu côtoyer aussi bien à l'IFP Energies Nouvelles qu'à l'Université de Haute Alsace pour leur sympathie et leur bonne humeur. Un merci tout particulier à Vânia Santos-Moreau, à Laure Neveux et à Edder Garcia avec qui j'ai pu partager le bureau pour leur bonne humeur et pour les grandes discussions non scientifiques que l'on a pu tenir... Je remercie également Sarhé Savafi, pour la contribution qu'elle a pu apporter à la thèse durant son stage.

Je terminerai mes remerciements en exprimant toute ma reconnaissance à mes parents et à ma sœur pour m'avoir toujours soutenu et encouragé durant mes études. Ce manuscrit leur est dédié. Et bien sûr Claire, ma compagne, que je remercie pour avoir été à mes côtés durant ces trois années.

INTRODUCTION GENERALE	7
 Chapitre I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	12
I-1. La physisorption	12
<i>I-1-1. Généralités sur l'adsorption</i>	12
<i>I-1-2. Interactions mises en jeu en physisorption</i>	12
I-1-2-1. Interactions non spécifiques	13
I-1-2-2. Interactions spécifiques	13
<i>I-1-3. Adsorption de corps purs</i>	14
I-1-3-1. Classification des isothermes d'adsorption	17
I-1-3-2. Méthode de mesure des isothermes d'adsorption	18
I-1-3-2-1. Mode pulse : adsorption à taux de recouvrement nul	19
I-1-3-2-2. Mode échelon : mesure des points de l'isotherme à l'équilibre	20
<i>I-1-4. Séparation de molécules par adsorption</i>	22
I-1-4-1. Principe d'une séparation par physisorption	22
I-1-4-2. Les différents mécanismes de séparation	23
I-1-4-2-1. Sélectivité d'ordre thermodynamique	23
I-1-4-2-2. Sélectivité par tamisage moléculaire	23
I-1-4-2-3. Sélectivité d'ordre cinétique.....	24
<i>I-1-5. Principales mises en œuvres des procédés de séparation par adsorption</i>	25
I-1-5-1. Procédés d'adsorption en lit fixe	25
I-1-5-2. Procédés d'adsorption en lit mobile ou en lit mobile simulé.....	26
I-2. Les matériaux poreux	28
<i>I-2-1. Différents adsorbants industriels</i>	28
<i>I-2-2. Les Metal-Organic Frameworks</i>	30

Sommaire

<i>I-2-3. Classification des adsorbants et des adsorbats selon Kiselev</i>	32
I-3. Adsorption et séparation de molécules dans les matériaux hybrides	33
<i>I-3-1. Effets particuliers observés lors de l'adsorption de molécules dans les MOFs</i>	33
I-3-1-1. Effet de respiration	33
I-3-1-2. Observation d'isothermes de type V	34
<i>I-3-2. Influence de la topologie du matériau en adsorption et séparation</i>	38
I-3-2-1. Influence de la structure des MOFs sur la séparation des hydrocarbures.	38
I-3-2-2. Influence du centre métallique	39
I-3-2-3. Influence de la fonctionnalisation du ligand organique	42
<i>I-3-3. MOFs pour les séparations de types industriels</i>	44
I-3-3-1. Séparation des isomères de xylène.....	44
I-3-3-2. Séparation des paraffines linéaires et branchées	48
I-3-3-3. Désulfuration des essences et des diesels.....	52
I-4. Conclusion de la partie bibliographique et choix des composés à étudier	55
Références bibliographiques	60
Chapitre II. PARTIE EXPERIMENTALE	69
II. PARTIE EXPERIMENTALE	70
II-1. Structures et caractérisations des adsorbants	70
<i>II-1-1. HKUST-1 : Hong Kong University of Science and Technology n°1.</i>	70
<i>II-1-2. CPO-27 : Coordination Polymer of Oslo n° 27</i>	74
<i>II-1-3. RHO-ZMOF : Zeolite like Metal-Organic Frameworks</i>	77
<i>II-1-4. ZIF-76 : Zeolitic Imidazolate Framework n° 76</i>	80
<i>II-1-5. ZIF-8 : Zeolitic Imidazolate Framework n° 8</i>	83
<i>II-1-6. IM-22 : IFP-Mulhouse n° 22</i>	85
<i>II-1-7. NaY : Zéolithe de topologie faujasite</i>	89

Sommaire

<i>II-1-8. Zéolithe Bêta silicique : Zéolithe de topologie BEA.</i>	90
<i>II-1-9. Zéolithe 5A : Zéolithe de topologie LTA</i>	92
II-2. Tests d'adsorption et de séparation en phase gaz et liquide	94
<i>II-2-1. Préparation des colonnes et activation des composés</i>	94
II-2-1-1. Mise en forme des composés	94
II-2-1-2. Préparation des colonnes	95
II-2-1-3. Activation des adsorbants	96
<i>II-2-2. Adsorption et co-adsorption en phase gaz</i>	96
II-2-2-1. Étude des adsorbants en corps purs	97
II-2-2-1-1. Principe de l'appareillage.....	97
II-2-2-1-2. Détermination de la pente de l'isotherme et des quantités adsorbées	98
II-2-2-2. Étude d'un mélange binaire d'adsorbat	99
II-2-2-2-1. Principe et fonctionnement de l'appareillage.....	99
II-2-2-2-2. Détermination de la sélectivité et des quantités adsorbées.....	101
II-2-2-3. Mise au point de l'appareillage.....	102
II-2-2-3-1. Correction du premier moment	102
II-2-2-3-2. Linéarité du détecteur à ionisation de flamme et du système de dilution.....	104
<i>II-2-3. Adsorption et coadsorption en phase liquide</i>	108
II-2-3-1. Étude des équilibres liquide/solide en statique : méthode des batchs.....	108
II-2-3-1-1. Principe et mode opératoire des batchs	108
II-2-3-1-2. Interprétation des résultats.....	108
II-2-3-2. Banc de perçage en phase liquide	111
II-2-3-2-1. Schéma de l'appareillage	111
II-2-3-2-2. Analyse des données	112
Références bibliographiques	115

Chapitre III. RESULTATS D'ADSORPTION ET SEPARATION	119
III. RESULTATS D'ADSORPTION ET SEPARATION	120
III-1. Relations entre les structures des adsorbants et les séparations des molécules	120
<i>III-1-1. Contexte de l'étude</i>	120
<i>III-1-2. Séparation d'hydrocarbures appartenant à des différentes familles</i>	122
III-1-2-1. Influence générale de la structure sur la séparation des hydrocarbures	122
III-1-2-1-1. Séparation 1-octène/octane	122
III-1-2-1-2. Séparation octane / para-xylène	123
III-1-2-1-3. Séparation 1-octène/para-xylène	125
III-1-2-1-4. Séparation ortho-xylène/para-xylène	127
III-1-2-2. Principale différence entre centres métalliques insaturés et cations de compensation	130
III-1-2-3. Différences entre matériaux polaires et apolaires	132
III-1-2-4. Influence de la nature du centre métallique insaturé	134
<i>III-1-3. Séparation CO₂/CH₄</i>	135
<i>III-1-4. Discussion</i>	136
III-2. Utilisation des MOFs dans des séparations industrielles	138
<i>III-2-1. Adsorption et séparation des isomères de xylène</i>	138
III-2-1-1. Contexte de l'étude	138
III-2-1-2. Isothermes d'adsorption des isomères de xylène	140
III-2-1-2-1. Isothermes de type V et leurs conséquences sur la forme des échelons de perçage	140
III-2-1-2-2. Comparaison des isothermes d'adsorption des isomères de xylène sur le HKUST-1, le CPO-27, le ZIF-8 et la NaY.	144
III-2-1-3. Séparation des isomères de xylènes	147
III-2-1-4. Discussion.....	155

Sommaire

III-2-2. Séparation des paraffines linéaires et branchées	157
III-2-2-1. Contexte de l'étude	157
III-2-2-2. Performances des ZIFs en séparation des paraffines.....	158
III-2-2-2-1. Séparation des paraffines linéaires des paraffines mono-branchées.....	158
III-2-2-2-2. Séparation des paraffines linéaires des paraffines di-branchées.....	159
III-2-2-2-3. Séparation des paraffines mono-branchées des paraffines di-branchées.	160
III-2-2-2-4. Résultats numériques des différents perçages en phase gaz.	161
III-2-2-3. Discussion sur l'applicabilité des MOFs en séparation des paraffines	161
III-3-3. Adsorption sélective des composés hétéroaromatiques en vu de la désulfuration des essences	165
III-3-3-1. Contexte de l'étude	165
III-3-3-2. Évaluation des MOFs en séparation thiophène/toluène dans de l'octane par la méthode des batchs.....	166
III-3-3-3. Perçages thiophène/toluène et thiophène/toluène/pyridine.	168
III-3-3-4. Discussion sur l'adsorption et la séparation des hétéroaromatique	173
Références bibliographiques	175
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	181
ANNEXES	185
Annexes A. Liste des solvants et réactifs utilisés lors des synthèses	186
Annexes B. Liste des hydrocarbures utilisés lors des tests d'adsorption	187
Annexes C. Protocoles de synthèse utilisés	188
Annexes D. Méthodes d'analyses par chromatographie phase gaz.....	200
Annexes E. Appareillages utilisés pour les caractérisations des matériaux	205

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux poreux possèdent un très grand intérêt économique pour l'industrie pétrochimique. Ils sont couramment utilisés pour la purification ainsi que pour la séparation des hydrocarbures. La rentabilité d'un procédé de séparation basé sur l'adsorption est très dépendante de l'adsorbant qui est utilisé. C'est pour cela que de nombreuses recherches sont menées dans le but d'optimiser les performances des adsorbants actuels ou pour les remplacer par des matériaux plus performants.

La séparation des hydrocarbures est essentiellement effectuée en utilisant des matériaux inorganiques de type zéolithique, les plus connus et les plus utilisés étant certainement les zéolithes faujasite (type structural **FAU**) et les zéolithes A (type structural **LTA**). Ces matériaux présentent des stabilités thermiques élevées et sont très résistants chimiquement. Leur réseau de pores bien défini et leur faible teneur en défauts cristallins permettent d'exploiter la porosité de ces matériaux en séparation de molécules. A l'heure actuelle, il existe 194 topologies zéolithiques recensées par l'association internationale des zéolithes. Ce nombre est important mais reste néanmoins limité au même type de matériau. Il pourrait donc être intéressant de s'orienter vers de nouvelles familles de matériaux pour pouvoir diversifier les adsorbants. Depuis près de dix ans, les matériaux hybrides et poreux de type Metal-Organic Frameworks (MOFs) connaissent un essor incroyable aussi bien du point de vue du nombre de structures synthétisées que du point de vue du nombre d'études menées pour trouver de nouvelles applications à ces matériaux. Ceux-ci regroupent de nombreuses qualités qui justifient l'intérêt qui leur est porté. Tout comme les zéolithes, les MOFs peuvent présenter des stabilités thermiques suffisamment élevées pour envisager leur utilisation dans des procédés classiques de séparation. De la même manière que leurs homologues inorganiques, certains MOFs possèdent une porosité bien hiérarchisée dont la structure peut être obtenue avec très peu de défauts cristallins. Mais le principal avantage des MOFs réside dans la nature hybride de ces composés : l'assemblage d'entités métalliques avec des ligands organiques permet la synthèse de centaines de structures différentes dont les formes et les diamètres d'ouverture des pores peuvent être très différents de ceux observés avec les zéolithes.

Introduction générale

Le but de la thèse est d'évaluer les MOFs comme nouveaux adsorbants pour la séparation des hydrocarbures. Lors de la création du sujet de thèse, de nombreuses publications traitaient déjà de l'utilisation des MOFs pour l'adsorption de gaz légers mais très peu d'études avaient été menées sur la séparation de molécules plus grosses de type hydrocarbures. Au cours de ces trois années de thèse, d'autres chercheurs se sont intéressés aux MOFs pour ce type d'application. Le *premier chapitre* de ce manuscrit permettra de faire un bilan de la littérature traitant de la séparation des hydrocarbures par les MOFs. Les notions de base nécessaires à la compréhension des mécanismes d'adsorption et de séparation y sont également rappelées. Au final, la partie bibliographique permettra de justifier le choix des matériaux que nous utiliserons pour nos tests d'adsorption.

Le chapitre expérimental (*deuxième chapitre*) se divise en deux sous parties :

- ⇒ la première donne les différents modes opératoires de synthèse utilisés pour obtenir nos matériaux et résume les différentes caractérisations menées sur les adsorbants.
- ⇒ la deuxième résume les principes des mesures d'adsorption effectuées pour évaluer les quantités adsorbées et les sélectivités en phase gaz et en phase liquide.

Le *troisième chapitre* de la thèse regroupe l'ensemble des résultats d'adsorption et de séparation obtenus au cours de ces trois années. Tout au long de notre étude, nous avons pris soin de comparer les résultats d'adsorption obtenus sur nos MOFs à ceux obtenus sur des zéolithes mieux connues de la littérature. Ce chapitre peut être divisé en deux sous parties :

- ⇒ la première tente de donner une meilleure compréhension des spécificités des MOFs en séparation. La littérature montre que le caractère hybride des MOFs peut engendrer des comportements spéciaux en adsorption et séparation des hydrocarbures. Dans ce sous chapitre, nous nous sommes donc intéressés à étudier le comportement des MOFs en séparation vis-à-vis de différentes familles d'hydrocarbures (alcane, alcènes, aromatiques). Le bilan de ce chapitre permet de sélectionner parmi nos structures les MOFs possédant les propriétés les plus intéressantes pour des applications industrielles.
- ⇒ la deuxième partie des résultats concerne l'évaluation des performances des MOFs dans trois séparations industrielles. Dans une première sous partie, nous nous

Introduction générale

sommes intéressés à la *séparation des isomères de xylène* qui, comme ils possèdent des points d'ébullition similaires, sont par conséquent difficiles à séparer. De plus, le para-xylène est l'isomère qui doit être adsorbé préférentiellement alors que cette molécule possède la polarité la plus faible. La deuxième sous partie concerne la *séparation des paraffines linéaires des paraffines branchées*. Cette séparation est réalisée industriellement en utilisant la zéolithe 5A comme adsorbant. Cette zéolithe permet de séparer les alcanes linéaires des alcanes mono- et di-branchés. Les recherches menées sur ce type de séparation visent à optimiser les performances du procédé soit en trouvant un adsorbant capable d'adsorber une plus grande quantité d'alcane linéaire que la zéolithe 5A, soit à optimiser le tamisage moléculaire en trouvant un adsorbant capable de séparer les alcanes mono-branchés des alcanes di-branchés. Enfin, la troisième partie consistera à évaluer les MOFs en *désulfuration des essences*. Les directives européennes tendent à diminuer drastiquement les quantités de soufre autorisées dans les essences si bien que le procédé catalytique d'hydrodésulfuration actuel ne suffit plus. En effet, il fonctionne déjà dans des conditions limites d'utilisation. La mise au point de procédés de désulfuration basés sur l'adsorption sélective des composés soufrés dans des matériaux poreux est donc actuellement étudiée.

Au final, le bilan de la thèse (*quatrième chapitre*) permettra de se faire une opinion sur l'intérêt que peuvent présenter les MOFs en comparant les points positifs et négatifs de ces matériaux à ceux des adsorbants utilisés actuellement dans l'industrie pétrochimique.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. La physisorption

I-1-1. Généralités sur l'adsorption^{1,2}

Lorsque des molécules de gaz ou de liquide s'approchent d'un solide, leur concentration à la surface de ce solide tend à augmenter sous l'action de forces d'interaction : c'est le phénomène d'adsorption. Deux types d'adsorption sont communément admis : la chimisorption (ou adsorption chimique) et la physisorption (ou adsorption physique). Dans le cas de la chimisorption, les molécules qui adhèrent à la surface, le font grâce à des liaisons chimiques généralement à caractère covalent mais aussi à caractère ionique et par transfert de charge. Ces molécules recherchent des sites qui maximisent leur nombre de coordination avec le substrat. A l'inverse de ce qui se déroule pour la physisorption, les molécules chimisorbées peuvent être coupées pour satisfaire la valence des atomes de la surface. Elles perdent donc leurs spécificités. L'interaction entre molécules adsorbées et surface s'effectuant par voie chimique, le recouvrement de la surface par les molécules de gaz ou de liquide est monocouche. La transformation des molécules en contact avec des surfaces met donc en évidence une adsorption par voie chimique et une activité catalytique possible pour ces surfaces. Dans le cas de la physisorption, les molécules adsorbées (adsorbat) conservent leurs spécificités à proximité de la surface (adsorbant). L'interaction adsorbat/adsorbant en physisorption est plus faible qu'en chimisorption. Par ailleurs, l'arrangement des molécules adsorbées se réalise sur plusieurs couches. Enfin, de part ses caractéristiques, la physisorption est un phénomène qualifié de réversible à l'inverse de la chimisorption qui est définie par son irréversibilité (transformation des molécules adsorbées).

I-1-2. Interactions mises en jeu en physisorption^{2,3}

Lorsque le taux de recouvrement (c'est-à-dire le nombre de molécules adsorbées par unité de surface) est nul ou faible, seules les forces d'interactions adsorbat/adsorbant sont à prendre en compte. De façon plus générale, après la formation d'une première couche de molécules adsorbées à la surface (monocouche), mettant en jeu les interactions adsorbant/adsorbat, des couches supplémentaires s'organisent et résultent d'interactions de type adsorbat/adsorbant mais également de type adsorbat/adsorbat. Ces deux sortes d'interactions proviennent de la contribution de diverses interactions moléculaires qui peuvent être divisées en deux catégories : les interactions non spécifiques et les interactions spécifiques.

I-1-2-1. Interactions non spécifiques

Les interactions non spécifiques sont de type universel (forces de Van der Waals) et existent entre les atomes quelle que soit la nature de l'adsorbat. Elles sont constituées de forces d'attraction Φ_D et de répulsion Φ_R .

✓ La force d'attraction Φ_D est due à la fluctuation de la densité électronique de la molécule qui induit un moment électrique sur un atome voisin. Le potentiel d'attraction Φ_D résultant des forces de dispersion entre deux molécules isolées peut être décrit selon cette formule :

$$\Phi_D = -\frac{A_1}{r_{12}^6} - \frac{A_2}{r_{12}^8} - \frac{A_3}{r_{12}^{10}} \quad \text{equ(I-1)}$$

où r_{12} représente la distance entre les centres des deux molécules et A_1, A_2, A_3 sont des constantes. Le premier terme de l'équation 1 (toujours dominant) traduit l'interaction entre deux dipôles induits spontanément. Les deuxième et troisième termes de l'équation représentent respectivement les interactions entre dipôle induit et quadripôle induit et entre quadripôle induit et quadripôle induit. Ces deux derniers termes sont souvent négligés.

✓ La force de répulsion Φ_R est due à l'interpénétration des nuages électroniques de deux atomes. Cette force peut être exprimée par une relation semi empirique : $\Phi_R = \frac{B}{r_{12}^{12}}$ equ(I-2)

où B est une constante.

Ainsi, la combinaison des deux forces (en négligeant l'influence des moments quadripolaires sur la force de dispersion) mène à l'expression « généraliste » du potentiel de Lennard-Jones

(les termes en r_{12}^8 et r_{12}^{10} sont souvent négligés) : $\Phi = -\frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$ equ(I-3)

I-1-2-2. Interactions spécifiques

La distribution des charges à la surface du solide peut générer des champs électriques locaux à l'intérieur des pores de la structure. Ces champs locaux participent au potentiel d'interactions adsorbat/adsorbant à travers plusieurs contributions :

- ⇒ un terme Φ_p dû à la polarisation de l'adsorbat,
- ⇒ un terme $\Phi_{F\mu}$ dû à l'interaction avec les molécules possédant un moment dipolaire,
- ⇒ un terme Φ_Q dû à l'interaction avec les molécules ayant un moment quadripolaire Q.

Si le taux de remplissage est supérieur à une monocouche d'adsorbat et si les molécules adsorbées possèdent des moments multipolaires permanents, il est possible d'ajouter aux précédentes contributions un terme Φ_{mm} traduisant les interactions molécule-molécule.

Pour résumer, l'interaction globale mise en jeu lors de la physisorption est caractérisée par son potentiel Φ_T , pouvant être calculé par l'équation suivante :

$$\Phi_T = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_P + \Phi_{F\mu} + \Phi_Q + \Phi_{mm} \quad \text{equ(I-4)}$$

Le Tableau I.1 résume les différentes contributions mises en jeu en physisorption ainsi que l'expression simplifiée de leurs potentiels.

Tableau I.1 : bilan des interactions mises en jeu en physisorption³

	Interactions	Expressions	Ref.
Interactions non-spécifiques	Attraction atome-atome Répulsion atome-atome	$\Phi_D = -(A/r^6)$ $\Phi_R = -(B/r^{12})$	4
Interactions spécifiques adsorbat-adsorbat	Moment dipolaire induit / champ électrique local Moment dipolaire permanent / champ électrique local Moment quadripolaire / gradient du champ électrique local	$\Phi_P = -0,5\alpha E^2$ $\Phi_{F\mu} = -E\mu \cos\theta$ $\Phi_Q = 0,5QE$	5 6
Interactions spécifiques adsorbat-adsorbat	Dipôle permanent / dipôle permanent Dipôle permanent / quadripôle permanent Quadripôle permanent / quadripôle permanent	$\Phi_{\mu\mu}$ $\Phi_{\mu Q} \Rightarrow \Phi_{mm} = -(A/r^6)$ Φ_{QQ}	4

I-1-3. Adsorption de corps purs^{1,3}

Lors de l'adsorption d'un gaz par un solide, trois phases thermodynamiques sont en présence :

⇒ la phase gazeuse qui est une phase tridimensionnelle caractérisée par les grandeurs conjuguées suivantes :

- ✓ les variables intensives : la température (T), la pression de la phase gazeuse en équilibre avec l'adsorbat (p) et le potentiel chimique (μ^g),
- ✓ les variables extensives : l'entropie (S^g), le volume (V^g) et la quantité de matière (N^g).

⇒ la phase adsorbée qui est formée des molécules adsorbées à la surface du solide : cette couche interfaciale s'étend sur toute la surface du solide et elle est caractérisée par les mêmes variables intensives et extensives que l'adsorbat, mais le volume et la pression sont remplacés respectivement par la surface notée A (variable extensive) et la pression d'étalement notée π (variable intensive). La pression d'étalement peut être définie comme étant la pression de surface exercée par les molécules adsorbées sur le solide. C'est donc une pression à deux dimensions à laquelle est associée la surface A de la même manière que le volume V^g est la variable conjuguée de la pression p.

Dans des matériaux microporeux l'adsorption se fait dans le volume microporeux et pas uniquement en surface. On peut, dans ce cas, définir une pression d'étalement tridimensionnelle, associée au volume microporeux.²

⇒ la phase solide, aussi appelée *adsorbant* : dans la plupart des cas, l'adsorbant est considéré comme thermodynamiquement inerte. Néanmoins, il est connu que les molécules adsorbées peuvent perturber les atomes à la surface du solide.

Il existe deux théories permettant de décrire l'aspect thermodynamique d'un tel système : la théorie de Gibbs et celle de Guggenheim. La suite de ce chapitre expliquera plus en détail la première théorie de Gibbs.¹

Les trois phases de l'adsorption, précédemment mentionnées, peuvent être représentées comme sur la Figure I.1 qui représente la concentration de la phase fluide adsorbée (C^s) en fonction de la distance (z) de la surface du solide.

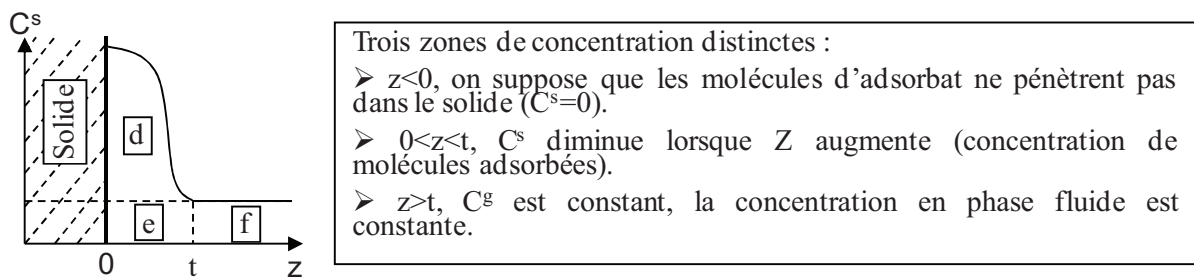


Figure I.1 : représentation schématique du gradient de concentration d'un adsorbant à la surface d'un solide

De ce schéma, nous pouvons déduire que le volume V^a de la phase adsorbée est déterminé par le produit de la surface A et de l'épaisseur t : equ(I-5)

$$V^a = At$$

La quantité de molécules adsorbées à la surface du solide (sur le schéma : zones d et e) peut,

quant à elle, être définie par l'équation 6 : equ(I-6)

$$n^a = \int_0^{V^a} C dV = A \int_0^t C dz$$

$$n^a = n - n^g = n - C^g V^g \quad \text{equ(I-7)}$$

avec n^a le nombre de moles d'adsorbant adsorbé, n le nombre de moles d'adsorbant total du système, n^g le nombre de moles d'adsorbant dans la phase fluide, C^g la concentration en adsorbant dans la phase fluide et V^g le volume de la phase gaz.

La quantité totale de molécules n dans le système est définie par :

$$n = A \int_0^t C dz + C^g V^g \quad \text{equ(I-8)}$$

Chapitre I. Bibliographie

Par la relation des termes établie dans l'équation 7 de n^a , nous pouvons constater qu'il est nécessaire soit de connaître V^g , soit de connaître la variation de C en fonction de z . Or, il est difficile d'obtenir ces données par l'expérimentation.

Pour contourner ce problème, Gibbs en 1877 a proposé une approche alternative.

La théorie de Gibbs repose sur une surface imaginaire à l'interface entre le solide et le gaz dans un système de référence. Ainsi, la comparaison entre le système réel et le système de référence permet d'introduire la notion d'excès de surface n^σ (représenté par la surface d sur la Figure I.1).

Le système de référence occupe le même volume V que le système réel :

$$V = V^{s,0} + V^{g,0} = V^s + V^a + V^g \quad \text{equ(I-9)}$$

La quantité d'excès de surface n^σ est définie comme étant la différence entre la quantité totale adsorbée n (surface d , e et f) et la quantité de matière qui serait présente dans le système de référence (de volume $V^{g,0}$) si la concentration C^g restait constante le long de l'axe z (surface $e+f$). Ainsi, l'excès de surface est défini par :

$$n^\sigma = n - C^g V^{g,0} \quad \text{equ(I-10)}$$

Or
$$V^{g,0} = V^a + V^g \quad \text{equ(I-11)}$$

Et
$$n^\sigma = n - C^g V^g - C^g V^a \quad \text{equ(I-12)}$$

En combinant les équations (12) et (7) :
$$n^a = n^\sigma + C^g V^a \quad \text{equ(I-13)}$$

Pour les solides microporeux, on fait souvent l'hypothèse que le volume de la phase adsorbée est égal au volume microporeux. En pratique, la concentration de gaz C^g est faible et le volume V^a de la phase adsorbée est négligeable en comparaison du volume de gaz V^g . Il est donc possible d'écrire :

$$n^a \approx n^\sigma \quad \text{equ(I-14)}$$

Ainsi, l'isotherme de Gibbs est définie par la courbe du rapport de la quantité d'excès de surface n^σ par la masse d'adsorbant introduit dans le système (m^s) en fonction de la pression

(p) ou de la concentration à température constante :
$$\frac{n^\sigma}{m^s} = f(p)_T \quad \text{equ(I-15)}$$

I-1-3-1. Classification des isothermes d'adsorption

La courbure des isothermes d'adsorption traduit les interactions adsorbat-adsorbant. Les différentes formes d'isotherme ont été classées par l'IUPAC en six catégories représentées sur la Figure I.2.

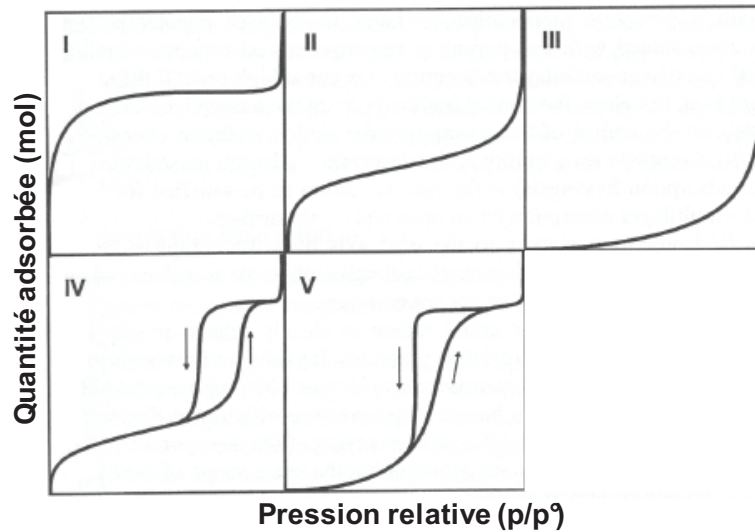


Figure I.2 : classification des isothermes selon l'IUPAC

Lorsque les diamètres des pores d'un adsorbant sont étroits ou que tout simplement la répartition des charges du matériau poreux induit une forte interaction adsorbat-adsorbant l'isotherme obtenue sera de **type I**. Ce type d'isotherme est caractéristique des **matériaux microporeux**.

Les isothermes de **types II** sont d'abord concaves à l'axe p/p° , puis linéaires et enfin convexes à l'axe p/p° . Ces isothermes traduisent la formation d'une couche de molécules adsorbées dont l'épaisseur augmente lorsque la pression relative augmente. Lorsque la pression relative atteint la pression de vapeur saturante, la phase adsorbée condense. Les isothermes de types II sont observées avec des **adsorbants non-poreux ou macroporeux** qui permettent l'adsorption de multicouche à haute pression partielle.

L'isotherme d'adsorption de **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K); pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des **adsorbants mésoporeux** dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les

mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption de **type III et V** sont beaucoup plus rares. Elles diffèrent des isothermes d'adsorption de type II et IV aux pressions les plus faibles car elles sont convexes à l'axe p/p° . Ce changement de courbure au début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles en comparaison des interactions adsorbat/adsorbat.

I-1-3-2. Méthode de mesure des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par des mesures de prise en masse de l'adsorbant lors de l'adsorption de molécule (méthode gravimétrique) ou par des mesures de différence entre le volume de la phase gaz à l'état initial et après adsorption (méthode volumétrique). Dans notre étude, nous avons choisi un banc de perçage en phase gaz. L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle peut être à la fois utilisée pour tracer des isothermes mais permet également d'étudier les mélanges.

D'une manière générale, une isotherme peut être divisée en deux zones distinctes, la zone linéaire appelée zone de Henry (zone des faibles pressions partielles) et les points à saturation (zones des fortes pressions partielles). L'injection d'une très faible quantité, appelée pulse, dans une colonne d'adsorption permet d'accéder à la constante de Henry qui représente la pente de l'isotherme. L'injection en continu d'adsorbat (appelée échelon) permet d'obtenir la quantité adsorbée à l'équilibre pour une pression partielle fixée. En utilisant les deux modes d'injection, il est possible d'obtenir l'ensemble de l'isotherme d'adsorption (Figure I.3).

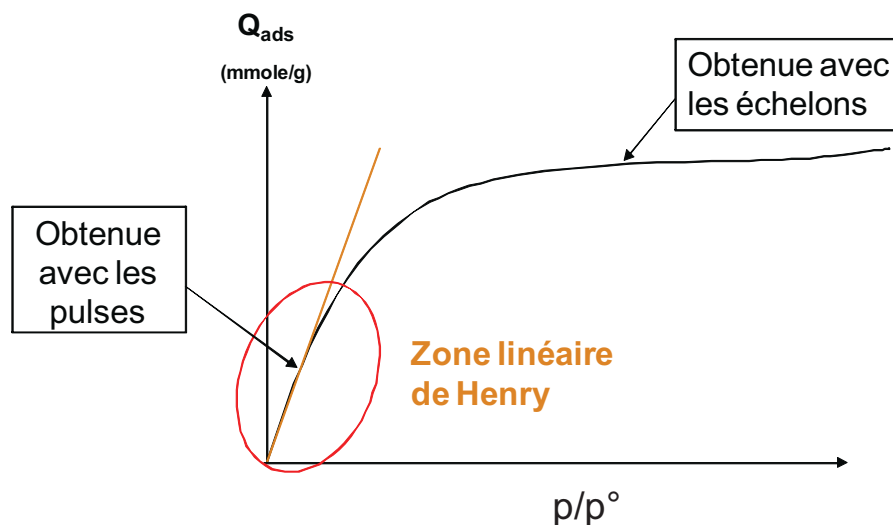


Figure I.3 : représentation d'une isotherme

I-1-3-2-1. Mode pulse : adsorption à taux de recouvrement nul

L'injection d'un pulse dans une colonne chromatographique conduit à un signal en sortie de colonne dispersé par rapport à celui d'entrée et dont le temps de rétention traduit l'affinité de la molécule injectée vis-à-vis de l'adsorbant contenu dans la colonne (Figure I.4).

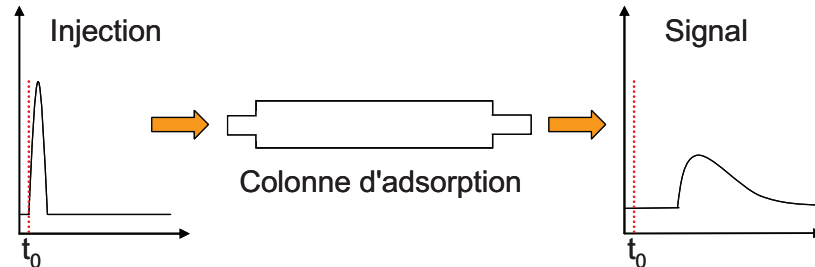


Figure I.4 : injection d'un pulse dans une colonne

Lorsque le taux de recouvrement des sites d'adsorption reste faible, les molécules interagissent de manière similaire avec l'adsorbant sans interactions molécules-molécules. Cette zone de pression partielle est appelée zone linéaire de Henry et est caractérisée par une constante correspondant à la pente de l'isotherme (Figure I.3). Dans la zone de Henry, le temps de rétention des pulses devient indépendant de la concentration de ces derniers (Figure I.5).

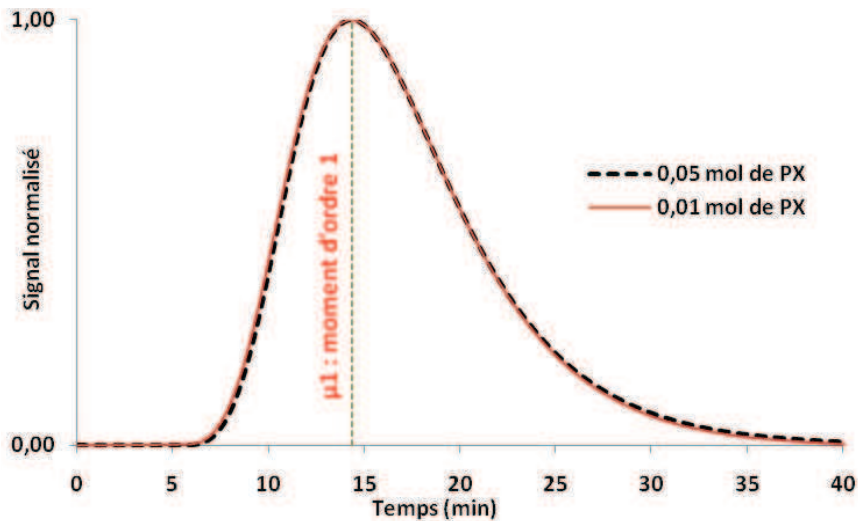


Figure I.5 : superposition de deux pulses à deux concentrations différentes dans la zone linéaire de Henry

⇒ *Calcul de la constante de Henry*

La constante de Henry, K , est calculée selon la formule suivante :
$$K = \frac{\mu_1 \times F_{He}}{R \times T \times m_{ads}} \quad \text{equ(I-16)}$$

avec K : constante de Henry ($mol.g^{-1}.Pa^{-1}$)

μ_1 : premier moment (s) calculé par l'équation suivante :
$$\mu_1 = \frac{\int_{i=0}^{\infty} t.C_i.dt}{\int_{i=0}^{\infty} C_i.dt}$$

F_{He} : débit de gaz vecteur ($m^3.s^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : température (K)

m_{ads} : masse d'adsorbant (g)

Puis, les quantités adsorbées à basses pressions sont calculées de la manière suivante :

$$Q_{ads} = K \times p \quad \text{equ(I-17)}$$

avec Q_{ads} : la quantité adsorbée ($mol.g^{-1}$) et p : la pression partielle de l'adsorbat (Pa).

I-1-3-2-2. Mode échelon : mesure des points de l'isotherme à l'équilibre

L'injection en continu d'une charge de concentration constante dans une colonne d'adsorbant préalablement activée se traduit par un signal appelé échelon (Figure I.6).

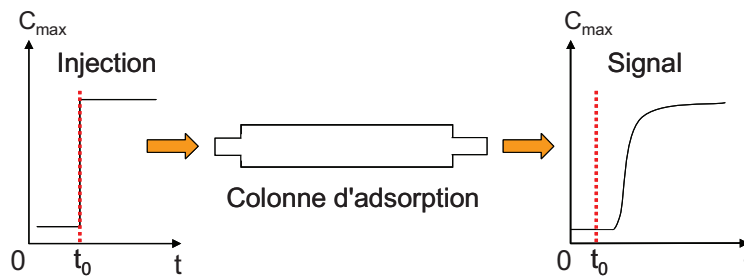


Figure I.6 : injection d'un échelon dans une colonne

La forme finale de l'échelon enregistré dépend beaucoup de la forme de l'isotherme. La vitesse de propagation du front de concentration est inversement proportionnelle à la pente de l'isotherme.² Sur une isotherme de forme concave (dite favorable), la pente de l'isotherme diminue avec la concentration. Dans ce cas, les fortes concentrations se déplacent plus rapidement dans la colonne que les faibles concentrations et le front d'adsorption dans la colonne est dit compressif. A l'inverse, une isotherme de forme convexe est dite défavorable. La pente de l'isotherme augmente avec la concentration et dans ce cas, les faibles concentrations se déplacent plus rapidement dans la colonne que les fortes concentrations et le front d'adsorption dans la colonne est dit dispersif (Figure I.7).

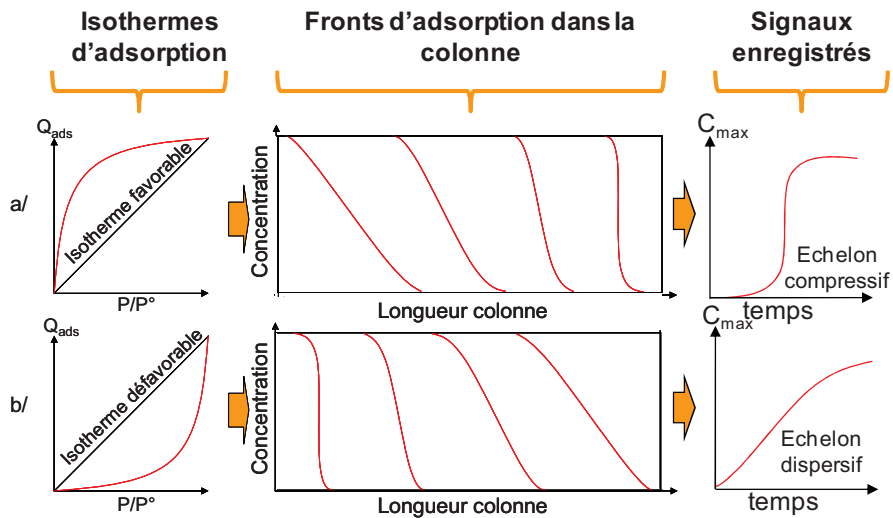


Figure I.7 : représentation des fronts d'adsorption dans la colonne et des signaux enregistrés en fonction de la forme de l'isotherme d'adsorption

L'analyse de l'échelon enregistré permet de remonter à la valeur de la quantité adsorbée *via* le calcul du premier moment. La Figure I.8 représente un échelon et son premier moment.

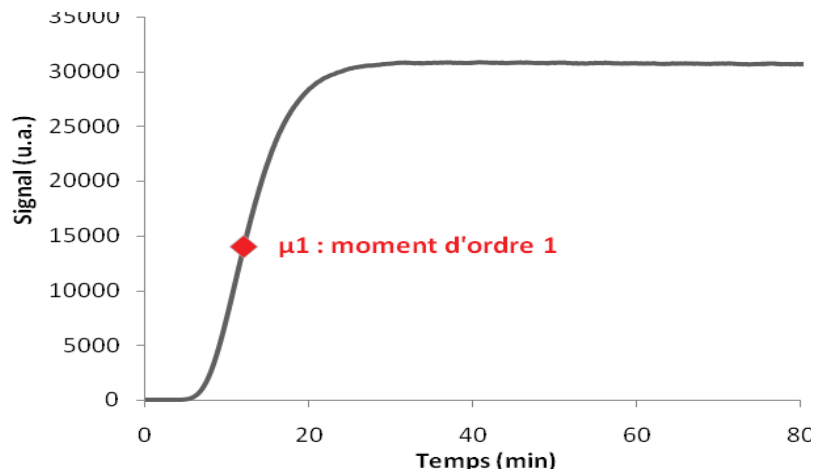


Figure I.8 : représentation d'un échelon

⇒ *Évaluation du premier moment et de la quantité adsorbée*

Le premier moment μ_1 est donné par la formule :
$$\mu_1 = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right) dt \quad \text{equ(I-18)}$$

où p est la pression partielle en adsorbat (Pa) et p° est la pression totale du système (Pa).

La quantité adsorbée correspondante est donnée par la formule :
$$Q_{\text{ads}} = \frac{F \mu_1 \frac{p}{p^\circ}}{m_{\text{ads}}} \quad \text{equ(I-19)}$$

où F est le débit total de gaz ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) et m_{ads} est la masse d'adsorbant (g).

I-1-4. Séparation de molécules par adsorption

I-1-4-1. Principe d'une séparation par physisorption

Un échelon d'un mélange de gaz peut être injecté dans une colonne remplie d'adsorbant. Le signal enregistré est appelé courbe de perçage et représente l'élution des deux composés en fonction du temps ou du volume élué (Figure I.9).

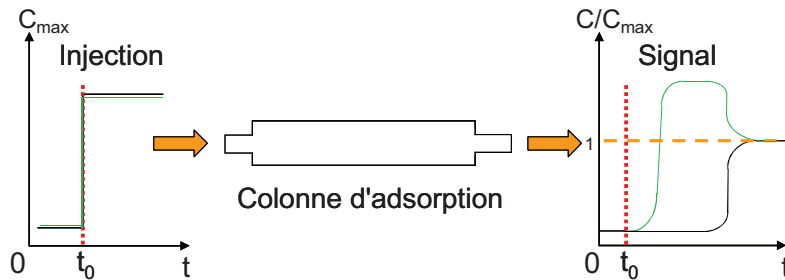


Figure I.9 : principe d'un perçage d'un mélange binaire de gaz ou de liquide

La courbe verte perce en premier. La molécule correspondant à cette courbe est le composé le moins adsorbé et inversement pour la molécule représentée par la courbe noire. Dans le cas du perçage représenté sur la Figure I.9, la courbe verte passe par une concentration supérieure à la concentration initialement injectée. Cette surconcentration est due à la somme des molécules entrant qui ne sont plus adsorbées et des molécules initialement adsorbées qui sont déplacées par les molécules correspondant à la courbe de perçage noir. Cet effet est appelé effet roll-up et est souvent rencontré dans des mélanges binaires où une des molécules possède une plus grande affinité avec l'adsorbant que l'autre.

De la même manière que pour les échelons en corps purs, les courbes de perçages peuvent être intégrées afin de calculer les quantités adsorbées de chaque molécule du mélange. La sélectivité $\alpha_{A/B}$ d'un mélange de deux gaz A et B en contact avec la surface d'un solide peut

alors être définie par l'équation suivante :

$$\alpha_{A/B} = \frac{x_a \times y_B}{x_b \times y_a} \quad \text{equ(I-20)}$$

avec x_A, x_B : fraction molaire respectivement de la molécule A ou B dans la phase adsorbée

y_A, y_B : fraction molaire respectivement de la molécule A ou B dans la phase gaz.

Ainsi si $\alpha_{A/B}$ est supérieur à 1, le gaz A est adsorbé préférentiellement sur le solide.

si $\alpha_{A/B}$ est égal à 1, le solide n'est pas sélectif.

si $\alpha_{A/B}$ est inférieur à 1, le composé B est adsorbé préférentiellement sur le solide.

I-1-4-2. Les différents mécanismes de séparation

Plusieurs mécanismes de séparation ont été mis en évidence en physisorption sur des matériaux poreux et sont classés en trois catégories : thermodynamique, cinétique et stérique.

I-1-4-2-1. Sélectivité d'ordre thermodynamique

Ce type de mécanisme est basé sur les équilibres entre les molécules adsorbées et les molécules restées en phase fluide. Dans une courbe de perçage, une sélectivité thermodynamique donne lieu à un effet roll-up qui est caractéristique du déplacement d'une molécule par une autre molécule qui est adsorbée de façon préférentielle. A l'origine de la sélectivité d'ordre thermodynamique, deux phénomènes peuvent être distingués :

✓ la séparation basée sur l'affinité adsorbant-adsorbat : lorsque les molécules peuvent diffuser aisément dans les pores du matériau, les interactions générées entre l'adsorbat et les sites d'adsorption sont décisives pour l'adsorption préférentielle d'une des molécules ;

✓ la séparation basée sur des effets entropiques : la sélectivité du matériau vis-à-vis d'un mélange d'adsorbants ne dépend plus des interactions adsorbat/adsorbant mais de la capacité d'un des adsorbats à s'arranger pour occuper le maximum de volume ou pour perdre le maximum de degrés de liberté entre la phase fluide et la phase adsorbée. Ainsi, l'adsorbat capable de créer l'arrangement permettant de "ranger" le plus de molécules dans un pore sera adsorbé favorablement ou encore, l'adsorbat perdant le moins de degrés de liberté sera le plus adsorbé.

La séparation la plus connue qui illustre le concept de séparation thermodynamique basée sur des effets entropiques est la séparation des isomères para et méta-xylène sur les zéolithes de topologie faujasite (FAU).⁷ Malgré une polarité supérieure du méta-xylène par rapport au para-xylène, les chaleurs d'adsorption de ces deux isomères sur les zéolithes BaY et NaY sont très similaires. L'adsorption d'un mélange binaire équimolaire de méta et de para-xylène pour un taux de remplissage de 0 à 2 molécules par supercage ne présente pas de sélectivité préférentielle pour l'un ou l'autre des isomères. Pour un taux de remplissage supérieur à 2 molécules par supercage, le confinement des molécules dans les pores se traduit par un arrangement préférentiel du para-xylène pour la BaY et du méta-xylène pour la NaY.

I-1-4-2-2. Sélectivité par tamisage moléculaire

Ce mécanisme de séparation consiste à utiliser l'adsorbant comme tamis moléculaire. Seules les molécules de diamètres cinétiques inférieurs au diamètre de l'entrée des pores de

l'adsorbant pourront entrer et diffuser librement dans la porosité du solide. La Figure I.10 représente le principe d'une séparation stérique ainsi que le signal du perçage correspondant.

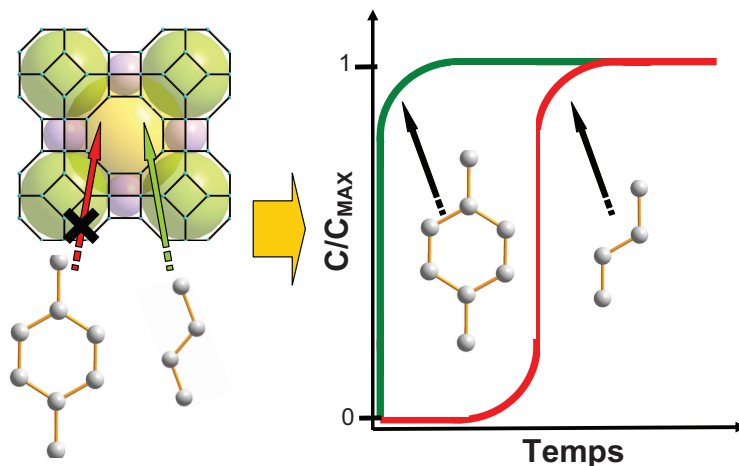


Figure I.10 : illustration schématique du mécanisme de sélectivité stérique

La molécule possédant un diamètre cinétique supérieur au diamètre du pore ne pourra pas rentrer dans ce dernier. Le composé sera donc élué immédiatement (courbe verte sur la Figure I.10), et la courbe de perçage ne possède pas d'effet roll-up. A l'inverse, le composé possédant un diamètre cinétique inférieur au diamètre d'ouverture des pores va pouvoir rentrer dans ce dernier et sera adsorbé (courbe rouge sur la Figure I.10). Ce composé commencera à percer lorsque la colonne sera remplie de cet adsorbat. Ainsi, cette séparation n'est pas régie par un équilibre thermodynamique et la sélectivité est infinie (un composé rentre dans les pores et l'autre non). L'efficacité de la séparation ne dépendra que de la quantité maximum que pourra adsorber l'adsorbant et de la vitesse d'adsorption du composé qui rentre dans les pores.

La séparation de type stérique est un mode de séparation très employé dans le domaine de la chimie. Cet effet de tamisage moléculaire est mis en œuvre dans les procédés de séparation des paraffines linéaires des paraffines branchées sur une zéolithe 5A (LTA).⁸ Seuls les alcanes linéaires peuvent pénétrer dans les micropores de la zéolithe, les isomères branchés sont donc récupérés avec une grande pureté.

I-1-4-2-3. Sélectivité d'ordre cinétique

Une telle séparation met en jeu des molécules avec des rayons cinétiques différents, proches du diamètre des pores. La molécule la plus encombrée ou la plus volumineuse, diffusera moins vite au travers de l'adsorbant que la seconde molécule, moins volumineuse. Schématiquement, la première molécule diffuse dans les régions externes des particules de

l'adsorbant alors que la seconde diffuse plus en profondeur. Il en résulte que la première molécule est éluée en premier par rapport à la seconde (Figure I.11).

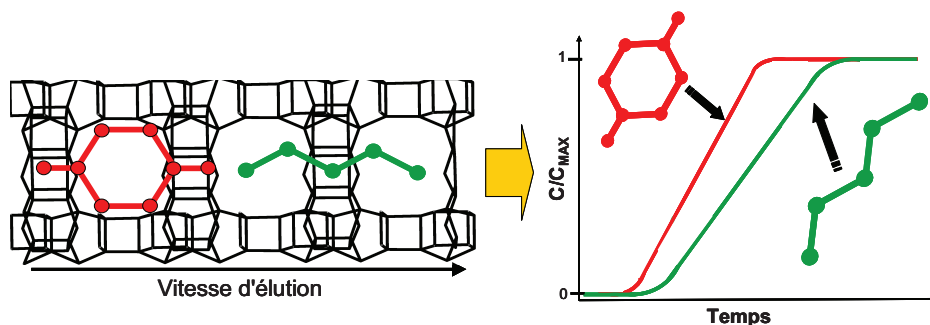


Figure I.11 : illustration schématique du mécanisme de sélectivité cinétique

La sélectivité peut être calculée de la même manière que pour une séparation thermodynamique. Dans un tel cas, l'éventuelle sélectivité observée est essentiellement due à la différence de vitesse de diffusion des deux molécules au sein des pores. De ce fait, les deux molécules percent quasiment en même temps et c'est la différence entre les pentes des fronts de perçage des deux molécules qui permet d'obtenir une sélectivité différente de 1. Il est bien évident qu'un tel mécanisme de séparation est très difficile à mettre en œuvre puisqu'aucun composé ne peut être obtenu pur.

Une étude menée par *Padin et al.* illustre bien ce concept.⁹ Les auteurs comparent l'adsorption du propane et du propylène dans divers matériaux inorganiques et montrent que la teneur et la nature des cations de compensation d'une zéolithe 4A permet de moduler la diffusion du propylène dans les pores. Les auteurs montrent que la séparation avec un adsorbant de type aluminophosphate ($\text{AlPO}_4\text{-14}$) conduit à l'obtention d'un éluant composé à 99% en propylène.

I-1-5. Principales mises en œuvre des procédés de séparation par adsorption

Les procédés peuvent être mis en œuvre essentiellement de trois manières différentes : en lit fixe, en lit mobile et en lit mobile simulé.

I-1-5-1. Procédés d'adsorption en lit fixe

Les procédés en lit fixe sont généralement des procédés cycliques qui utilisent une colonne d'adsorption où le lit d'adsorbant est immobile. Le principe général est représenté sur la Figure I.12.

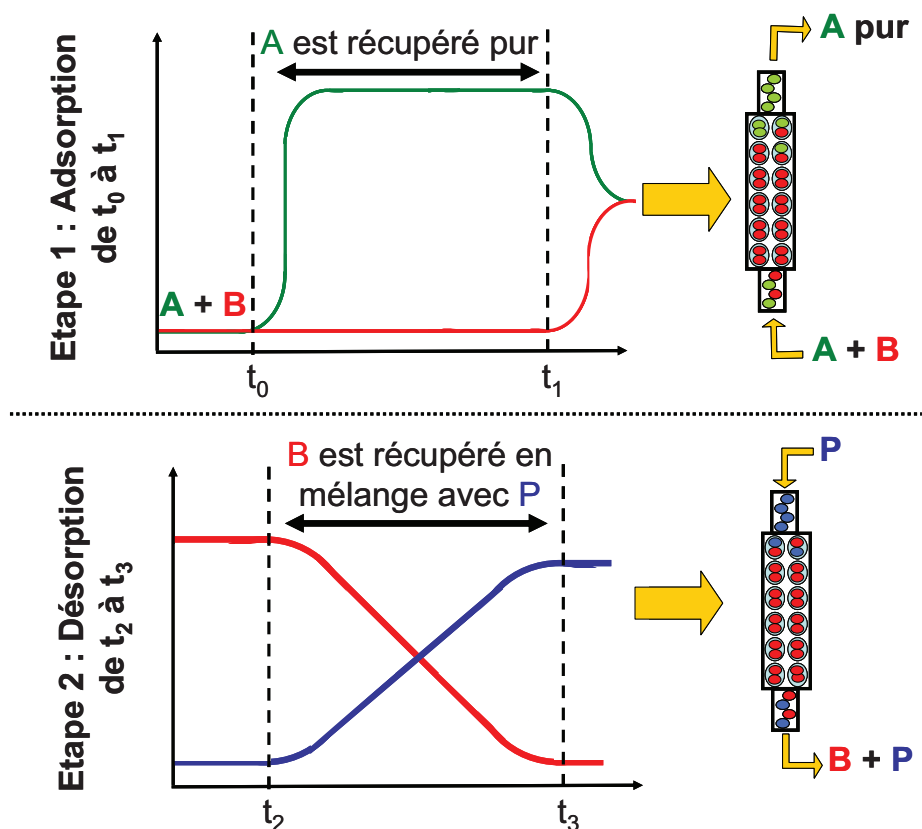


Figure I.12 : principe d'un procédé cyclique

Le composé possédant le moins d'interactions avec l'adsorbant est récupéré pur en sortie de colonne jusqu'à la percée du second composé (Figure I.12). A ce stade, l'injection du mélange est arrêtée et l'adsorbant est régénéré. La méthode de régénération de l'adsorbant permet de définir le type de procédé cyclique à utiliser. Les procédés cycliques les plus connus sont ceux permettant de régénérer l'adsorbant soit par diminution de la pression de la colonne (procédé PSA), soit par augmentation de la température (procédé TSA) ou encore par déplacement des molécules adsorbées par un autre adsorbat. En règle générale, le procédé TSA est plutôt réservé à la purification des sources gazeuses ou liquides contenant des impuretés fortement adsorbées en faibles teneurs. Le procédé PSA est, quant à lui, uniquement applicable à la séparation des gaz. Il est particulièrement bien adapté pour obtenir des composés peu ou non adsorbables en grande pureté. Dans certains cas, un désorbant est utilisé en plus de la baisse de pression pour déplacer les molécules adsorbées afin de rendre la régénération de l'adsorbant plus efficace.

I-1-5-2. Procédés d'adsorption en lit mobile ou en lit mobile simulé

En plus des procédés à lit fixe fonctionnant de manière cyclique, il existe des procédés de séparation en phase liquide fonctionnant en continu. Dans de tels procédés, soit l'adsorbant

circule en contre courant du fluide (procédés en lit mobile), soit des vannes d'alimentation et d'extraction sont actionnées périodiquement simulant un lit mobile (procédés en lit mobile simulé). La circulation à contre courant possède l'avantage d'augmenter la force motrice entre l'adsorbant et le fluide ce qui rend le procédé plus efficace que les procédés de séparation à co-courant

Le principe du procédé en lit mobile est résumé en Figure I.13.

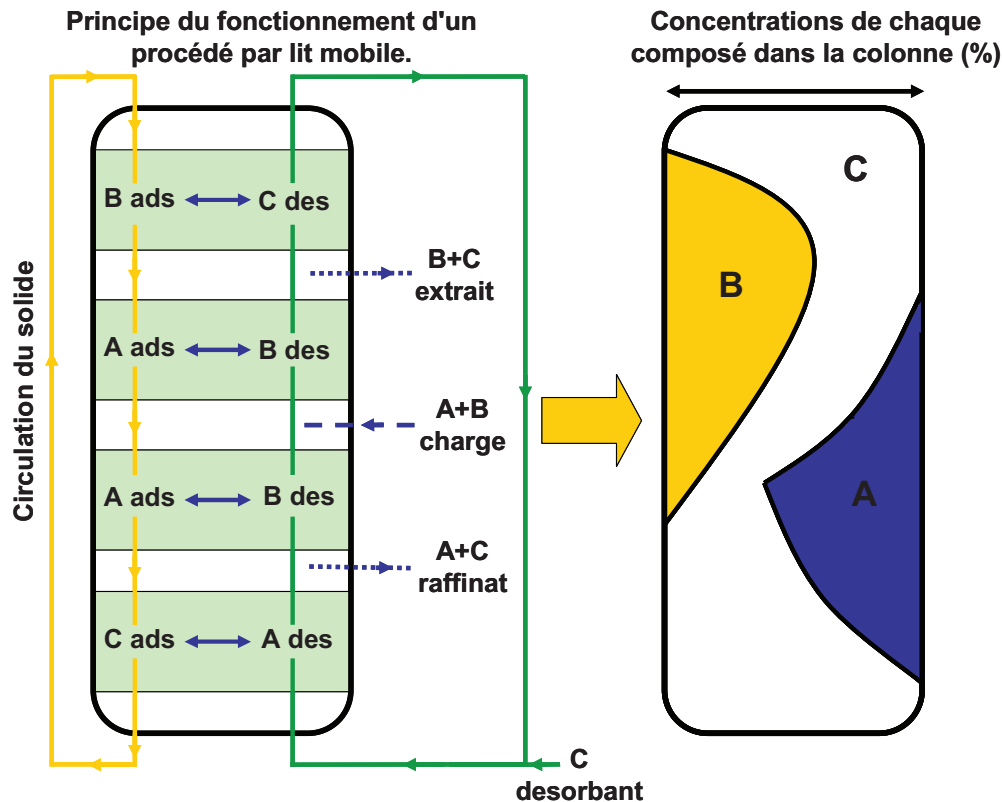


Figure I.13 : principe de fonctionnement d'un procédé d'adsorption en lit mobile

Le composé A est le composé le plus fortement adsorbé, il est donc entraîné dans le sens de circulation de l'adsorbant. A l'inverse, le composé B, le moins adsorbé, sera majoritairement entraîné par le désorbant. Dans la pratique, les procédés à lit mobile sont très peu utilisés car la circulation de l'adsorbant à contre courant de la charge rend la mise en œuvre de ce procédé très complexe. Notamment, elle génère une attrition importante des particules d'adsorbants. De plus, il n'est pas toujours facile d'obtenir un contre courant, notamment en phase liquide car la densité de l'adsorbant peut être très proche de la densité du fluide.

Afin d'éviter les problèmes d'attrition, des systèmes à lit mobile simulé ont été développés. Dans un tel procédé, le solide ne circule plus mais les points de sortie du raffinat, de l'extrait,

et d'entrée de la charge et du désorbant changent périodiquement d'emplacement dans le sens de l'écoulement (Figure I.14).

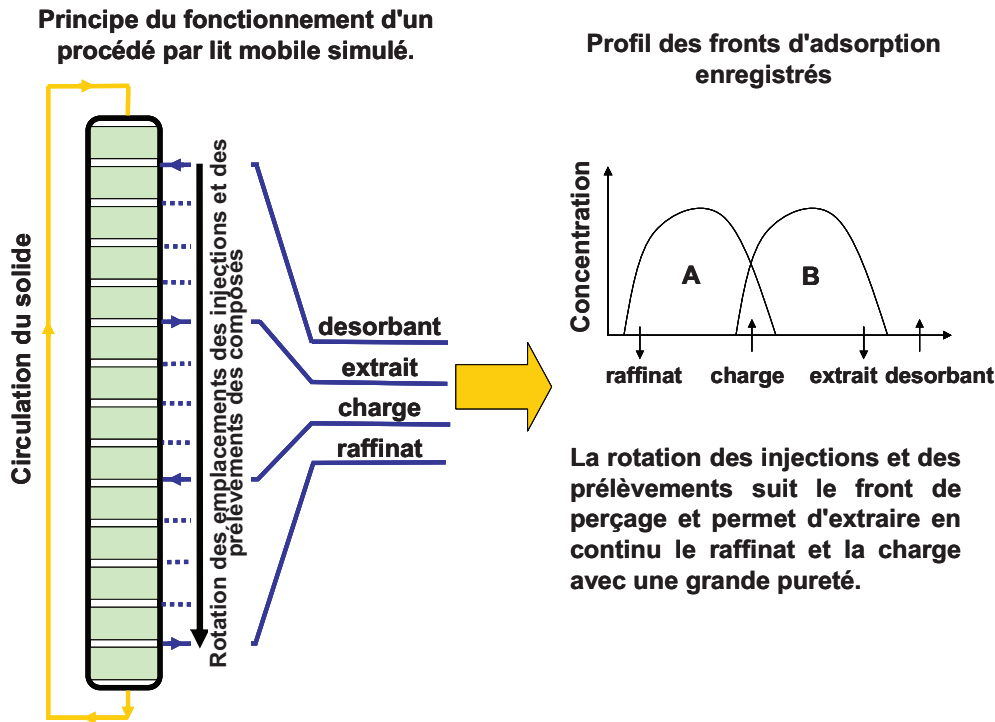


Figure I.14 : principe de fonctionnement d'un procédé d'adsorption par lit mobile simulé

I-2. Les matériaux poreux

I-2-1. Différents adsorbants industriels

Les adsorbants industriels sont généralement des composés microporeux (diamètres de pores inférieurs à 2 nm) ou mésoporeux (diamètres de pores compris entre 2 nm et 50 nm) possédant des surfaces spécifiques supérieures à 100 m²/g. Parmi les adsorbants les plus utilisés, il est possible de retenir les quatre familles suivantes : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées.

Les charbons actifs

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus par carbonisation puis activation d'un grand nombre de matériaux carbonés tels que le bois, le charbon, les noix de coco, les résidus pétroliers... Les charbons actifs sont constitués d'un assemblage aléatoire de cristallites de graphite dont l'espace interstitiel constitue la porosité du matériau. La grande distribution de taille de pore et l'absence de

polarité de cette famille de matériau induisent une faible sélectivité pour l'adsorption de molécules spécifiques et sont généralement utilisés pour la récupération de vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, l'élimination d'odeurs, la purification de l'eau... Pour augmenter les sélectivités, il est possible de préparer des charbons actifs possédant une distribution de taille de pore très étroite par des processus d'activation spécifique en post-traitement tels que le craquage ou la polymérisation de benzène ou d'acétylène sur leur surface. Ces matériaux sont notamment utilisés pour la séparation de N_2 à partir de l'air avec un procédé de séparation basé sur des sélectivités cinétiques.

Les alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium poreux, qui sont généralement préparés par déshydratation et recristallisation de la bauxite à température élevée. La surface de ces composés est polaire et possède un caractère à la fois acide et basique dû à la nature amphotère du métal. Les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage de gaz ou de liquides.

Les gels de silice

Les gels de silice de formule $SiO_2 \cdot nH_2O$ peuvent être obtenus par hydrolyse d'une solution de silicate de sodium avec un acide. L'acide silicique obtenu polymérise pour former des chaînes SiO_4 puis des agrégats de particules. En séchant, les particules s'agglomèrent pour former une structure microporeuse avec des pores dont la taille est principalement déterminée par la taille des particules initiales. La présence de groupes hydroxyles rend le matériau polaire et permet l'utilisation des gels de silice pour le séchage de gaz ou de liquides, la séparation de composés aromatiques, le traitement du gaz naturel...

Les zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux inorganiques microporeux. Leur surface spécifique élevée et leur grande stabilité thermique en font des matériaux de choix pour les applications industrielles telles que l'adsorption et la séparation. Plus de 194 structures zéolithiques naturelles ou synthétiques sont recensées.

D'une manière générale, ces matériaux sont constitués d'atomes de silicium et d'aluminium reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Ils ont pour formule générale $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot z H_2O$ où n est la valence du cation M, x+y le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 par maille élémentaire. La maille élémentaire est donc un assemblage d'oxydes

d'aluminium $[AlO_4]^{5-}$ et d'oxydes de silicium $[SiO_4]^{4-}$. Chaque atome d'aluminium présent dans la structure génère une charge négative qui est neutralisée par un cation, appelé cation de compensation (souvent des alcalins ou des alcalino-terreux tels que Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} ...). La nature des cations de compensation ainsi que leurs positionnements dans les zéolithes ont une grande importance pour les propriétés d'adsorption. Les zéolithes synthétiques les plus utilisées dans le domaine de la séparation sont celles de topologie linde type A (LTA) ou faujasite (FAU). Dans le cas de la faujasite (FAU), il existe deux appellations basées sur le rapport molaire Si/Al du matériau : les zéolithes de type X ($1 < Si/Al < 1,5$) et de type Y ($Si/Al \geq 1,5$).

I-2-2. Les Metal-Organic Frameworks

Depuis une dizaine d'année, de nouveaux matériaux hybrides connaissent un intérêt croissant. Ces solides communément appelés Metal-Organic Frameworks ou MOFs sont construits par l'assemblage d'unités de construction inorganiques (composées de cations métalliques) et d'entités organiques également appelées ligands (Figure I.15).

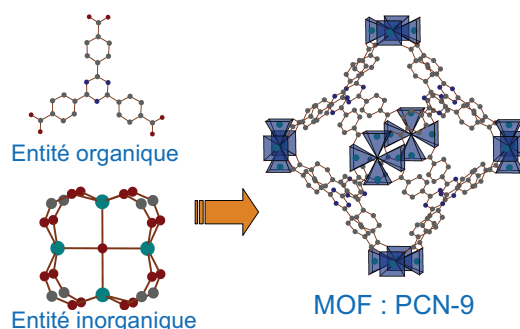


Figure I.15 : représentation schématique d'un MOF, le PCN-9¹⁰

L'entité inorganique peut être composée d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, d'un tétramère ou encore de chaînes ou de plans, voire d'édifices tridimensionnels (Figure I.16).

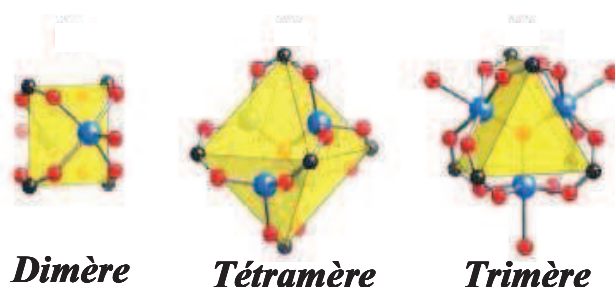


Figure I.16 : entités inorganiques (clusters) avec en bleu les cations, en rouge les atomes d'oxygène et en noir les atomes de carbone

Afin d'assurer des liaisons fortes avec la composante inorganique, le ligand organique doit posséder une charge ou un doublet d'électrons non liants (utilisation d'acides carboxyliques, d'acides phosphoniques, d'acides sulfoniques, d'imidazoles ou de composés mixtes...).

La grande diversité de cations et de ligands pouvant être utilisés conduit à une large gamme de matériaux aux topologies et aux diamètres de pores variés. Un changement de cation métallique permettra de modifier le nombre de coordinence, le mode de complexation et par conséquent, la structure du MOF. Le changement de la nature ou de la taille du ligand organique va permettre de changer le mode de connectivité avec le cluster inorganique et/ou la taille des pores. Ainsi, *Yaghi et al.* montrent qu'il est possible de moduler la taille des pores sans changer la topologie de la structure (chimie isoréticulaire).¹¹ Cette caractéristique permettrait donc d'ajuster finement la taille des pores et la composition du matériau afin de trouver l'adsorbant idéal.

Les MOFs présentent également d'autres avantages tels qu'une stabilité thermique suffisante pour certaines applications en adsorption et la possibilité d'être fonctionnalisés (ajout d'un groupement fonctionnel sur le ligand organique).

Plusieurs catégories peuvent être distinguées :

✓ *Matériaux à charpente neutre* : ce sont les matériaux les plus courants. Lors de la synthèse, un solvant non ionique sert de structurant. Une fois le solvant éliminé des pores, la structure poreuse résultante est neutre.

✓ *Matériaux à charpente neutre présentant un effet de respiration* : certains matériaux tels que le MIL-53 change de volume lors de l'adsorption de molécules (phénomène appelé "respiration").

✓ *Matériaux avec centres métalliques insaturés* : dans certains cas, les centres métalliques possèdent des molécules d'eau de coordination dont l'élimination entraîne la création de sites métalliques insaturés accessibles pour l'adsorption.¹²⁻¹⁴

✓ *Matériaux à charpente neutre possédant une topologie zéolithique* : l'utilisation d'un ligand organique de type imidazolate peut conduire à la création de MOFs possédant une topologie zéolithique appelés Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs).¹⁵⁻¹⁹ L'angle Metal-Imidazole-Metal des ZIFs est similaire à celui de l'angle Si-O-Si des zéolithes d'où l'obtention de solide avec une topologie zéolithique. La différence de taille entre l'imidazole et l'oxygène conduit à des structures hybrides plus poreuses que leurs homologues inorganiques (Figure I.17).

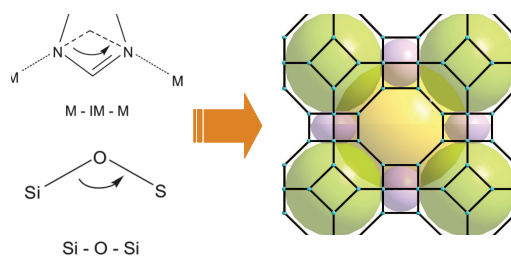


Figure I.17 : analogie entre les angles d'une zéolithe et d'un ZIF

✓ *Matériaux avec une charpente anionique* : certains matériaux hybrides tels que les Zeolite-like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) ont la particularité d'avoir un ligand organique fonctionnalisé avec un groupement de type carboxylate déprotoné.²⁰ Le matériau hybride généré possède alors une charpente anionique dont la charge est compensée par l'ajout d'un cation métallique ou organique.

I-2-3. Classification des adsorbants et des adsorbats selon Kiselev

Les différentes interactions moléculaires mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat ont été classées par Kiselev (Tableau I.2). Cette classification est basée sur la répartition de la densité électronique de la molécule adsorbable et sur la répartition des charges présentes à la surface de l'adsorbant.

Tableau I.2 : classification des adsorbats et adsorbants selon Kiselev²¹

			ADSORBANTS		
			I	II	III
			Structures neutres	Charges + localement concentrées	Charges - localement concentrées
ADSORBATS	A	Symétrie sphérique, liaisons σ	ns	ns	ns
	B	Densité électronique localement concentrée, liaisons π , doublet électronique.	ns	ns + s	ns + s
	C	Charge positive localement concentrée	ns	ns + s	ns + s
	D	Groupes fonctionnels avec charge positive localement concentrée + densité électronique localement concentrée	ns	ns + s	ns + s

avec ns : interactions non spécifiques et s : interactions spécifiques

Selon le Tableau I.2, un matériau possédant une surface neutre tel qu'une zéolithe purement silicique sera un adsorbant de type I. Des matériaux possédant des charges positives localement concentrées tels que les zéolithes classiques (présence de cations de compensation dans les pores) seront des adsorbants de type II. Les matériaux possédant des sites d'insaturation (comme les centres métalliques de MOFs après activation) auront une concentration locale de charges positives et pourront donc être considérés comme des adsorbants intermédiaires entre le type II et le type I.

I-3. Adsorption et séparation de molécules dans les matériaux hybrides

Depuis maintenant près de dix ans, de nombreuses recherches scientifiques ont mis en évidence l'intérêt des MOFs pour l'adsorption et la séparation notamment grâce à leurs surfaces spécifiques et volumes poreux élevés ainsi que grâce au large éventail de réseaux poreux rencontrés pour ce type de matériaux (réseaux à cages, unidimensionnels ou tridimensionnels).

I-3-1. Effets particuliers observés lors de l'adsorption de molécules dans les MOFs

I-3-1-1. Effet de respiration

L'effet particulier le plus marquant rencontré avec les MOFs est certainement l'effet de respiration de la structure qui a été observé notamment sur le MIL-53 et qui correspond à l'ouverture ou la fermeture de la structure selon l'adsorption et la désorption de certaines molécules (Figure I.18).²²

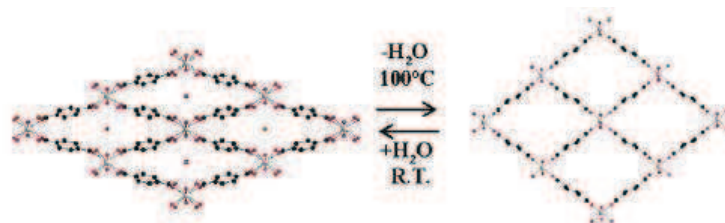


Figure I.18 : mécanisme de respiration du MIL-53 mis en évidence par un processus de déshydratation/réhydratation²²

Le MIL-53 (composé au Cr, Al, Ga, In, ou Mn) est un isomorphe du MIL-47 (mélange de vanadium et d'acide téréphtalique) mais présente un comportement différent en adsorption (Figure I.19).²³⁻²⁹

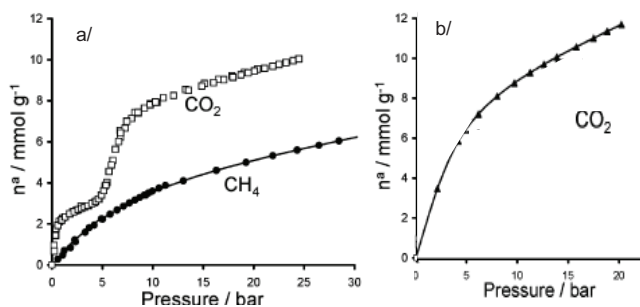


Figure I.19 : isothermes d'adsorption de CO₂ et CH₄ sur le MIL-53(Cr) (a) et le MIL-47(V) (b) à 304 K²⁴

Le MIL-47 présente une isotherme de CO₂ de forme classique. En revanche, l'isotherme d'adsorption du CO₂ dans le cas du MIL-53 présente une marche très prononcée aux basses pressions qui n'est pas observée dans le cas de l'adsorption de CH₄. Cette singularité (cassure) de l'isotherme de CO₂ du MIL-53 est attribuée à un effet de respiration du matériau qui est similaire à celui observé lors de l'adsorption de l'eau. Les interactions engendrées par le moment quadripolaire du CO₂ avec les groupements hydroxyles des chaînes inorganiques induisent une transition de phase de la structure du MIL-53 qui s'accompagne d'une réduction de la taille des pores. Cette dernière reprend sa forme ouverte pour un plus fort taux de remplissage et la transition entre les deux phases du composé se traduit par une marche sur l'isotherme. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas du MIL-47. La calcination du composé après synthèse (effectuée pour éliminer les acides téréphtaliques résiduels), oxyde le vanadium III en vanadium IV en créant une liaison oxo ne permettant pas l'établissement des mêmes interactions avec les molécules occluses que le groupe hydroxo du MIL-53.

I-3-1-2. Observation d'isothermes de type V

D'une manière générale, l'adsorption de molécules gazeuses dans les matériaux microporeux conduit à l'obtention d'isothermes de type I. Mais de plus en plus d'auteurs publient des résultats d'adsorption sur les MOFs où l'isotherme est de type V.^{30,31} Les isothermes de type V sont caractéristiques d'un système adsorbat/adsorbant où les interactions molécule/matériau sont inférieures aux interactions molécules/molécules ce qui résulte en un phénomène de condensation.

Le phénomène de condensation observé sur les isothermes de MOFs a été étudié par modélisation par *Düren et al.* dans le cas de l'adsorption du méthane.³² Une isotherme de type V se transforme en une isotherme de type I lorsque la température augmente. Dans ce manuscrit, nous appelons cette température la température de transition type V/I. La forme des isothermes d'adsorption étant très représentative des interactions adsorbat/adsorbant, les

auteurs ont voulu chiffrer l'influence des couples d'interactions adsorbat/adsorbat et adsorbat/adsorbant en calculant la température de transition type V/I du méthane pour une variation d'un de ces deux couples (Tableau I.3).

Tableau I.3 : influence de la variation des interactions (nommées ϵ) adsorbat/adsorbat (x) et adsorbat/adsorbant (y) sur la température de transition type V/I ($T_{V/I}$)³²

$\epsilon_{\text{adsorbat/adsorbat}}$	$\epsilon_{\text{adsorbat/adsorbant}}$	$T_{V/I}$ (K)
x	y	275
x + 15 %	y	315
x - 15 %	y	215
x	y + 50 %	245
x	y - 50 %	305

L'augmentation des interactions adsorbat/adsorbat contribue à augmenter la température de transition type V/I et inversement si ces interactions diminuent. Le cas des interactions adsorbat/adsorbant est différent : si l'interaction augmente, la température de transition type V/I diminue et inversement si ces interactions diminuent.

Les auteurs montrent également que la température de transition type V/I d'un adsorbat est très dépendante de la taille des pores du matériau. Le schéma suivant, issu de la publication de *Düren et al.*, représente la température de transition type V/I calculée pour les isothermes d'adsorption du méthane sur différents matériaux en fonction du diamètre des pores de ces derniers (Figure I.20).

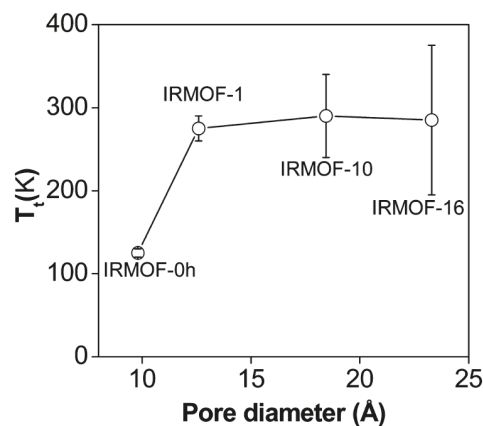


Figure I.20 : influence du diamètre des pores sur la température de transition type V/I³²

la température de transition type V/I semble augmenter jusqu'à atteindre un plateau lorsque le diamètre des pores augmente. Lorsque les pores d'un matériau sont étroits, les interactions

adsorbat/adsorbant sont élevées car un plus grand nombre d'atomes de la charpente du matériau peuvent contribuer aux interactions (spécifiques ou non) par unité de molécules adsorbées. En somme, plus les interactions sont importantes, plus la température de transition type V/I diminue du fait de l'augmentation des interactions entre adsorbats et adsorbant.

Les résultats de *Hartmann et al.* confirment ce concept.³¹ Les auteurs ont étudié l'adsorption et la séparation de l'isobutane et de l'isobutène par le HKUST-1. La comparaison des isothermes d'adsorption de l'isobutane et de l'isobutène tracées à une même température est surprenante (Figure I.21).

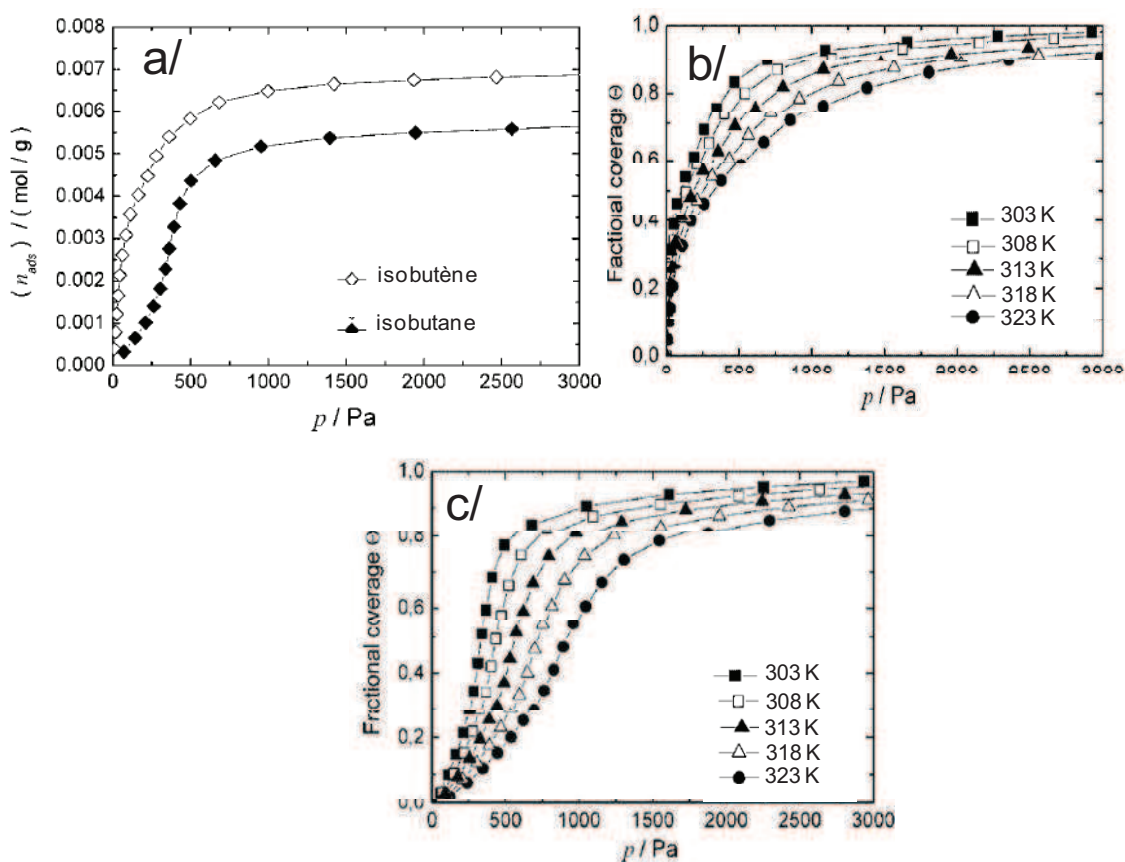


Figure I.21 : a/comparaison des isothermes d'adsorption de l'isobutane et de l'isobutène à 303 K sur le HKUST-1; b/ et c/ influence de la température sur les isothermes d'adsorption de l'isobutène (b) et de l'isobutane (c)³¹

L'isotherme de l'isobutène est une isotherme de type I alors que l'isotherme de l'isobutane est une isotherme de type V (Figure I.21-a/). Cette différence entre les deux isothermes reflète la différence d'interactions entre le solide et les molécules. L'insaturation de la molécule d'isobutène interagit fortement avec le centre métallique insaturé du HKUST-1 expliquant la forte adsorption à basse pression. Le cas de l'isobutane est différent : le manque d'interactions spécifiques entre l'adsorbat et l'adsorbant se traduit par une faible pente de l'isotherme

jusqu'au moment où se produit l'effet de condensation. L'ensemble des résultats de *Hartmann et al.*³¹ sont en accord avec ceux présentés par *Düren et al.*³². Dans le cas de l'adsorption de l'isobutène, les interactions adsorbat-adsorbant sont plus importantes que dans le cas de l'isobutane d'où le fait qu'on n'observe pas d'isotherme de type V.

Il est intéressant de constater l'influence de la température sur le domaine de linéarité à basse pression des isothermes d'isobutane. Cette dépendance de la zone linéaire de l'isotherme à la température peut facilement devenir une source d'erreur comme c'est le cas des résultats sur l'adsorption de l'isobutane sur le HKUST-1 présentés par *Lamia et al.* (Figure I.22).³⁰

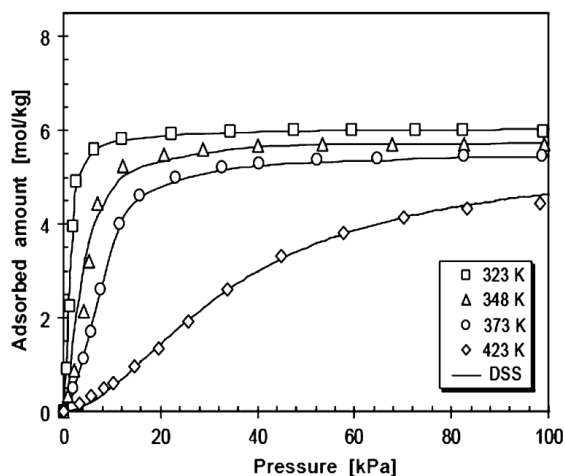


Figure I.22 : isothermes d'adsorption de l'isobutane obtenues par *Lamia et al.*³⁰

La cassure de l'isotherme semble apparaître lorsque la température d'adsorption augmente et va donc à l'encontre de ce qui est présenté par *Hartmann et al.*³¹. Les auteurs ne commentent pas ce résultat mais il serait fort possible que ce phénomène soit seulement dû à un effet d'échelle. En effet, à 323 K, l'isotherme de l'isobutane présentée par *Hartmann et al.* est clairement de type V alors que celle de *Lamia et al.* est de type I. En réalité, l'isotherme tracée par *Lamia et al.* est probablement de type V mais l'échelle de l'isotherme ne permet pas de visualiser les points aux basses pressions appartenant au domaine de linéarité. La température critique étant défavorisée par l'augmentation de la température d'adsorption, l'effet de la condensation commence à des pressions plus élevées et devient, par conséquent, visible sur les isothermes à 423 K de *Lamia et al.*

Ce type d'isotherme n'est pas sans conséquence sur les courbes de perçage comme l'illustrent les courbes de perçage en corps purs de l'isobutane et de l'isobutène simulées par *Hartmann et al.* à plusieurs températures et différentes pressions partielles.³¹ Les courbes de perçage calculées obtenues par les auteurs sont représentées sur la Figure I.23 et ne sont malheureusement pas commentées dans la publication.

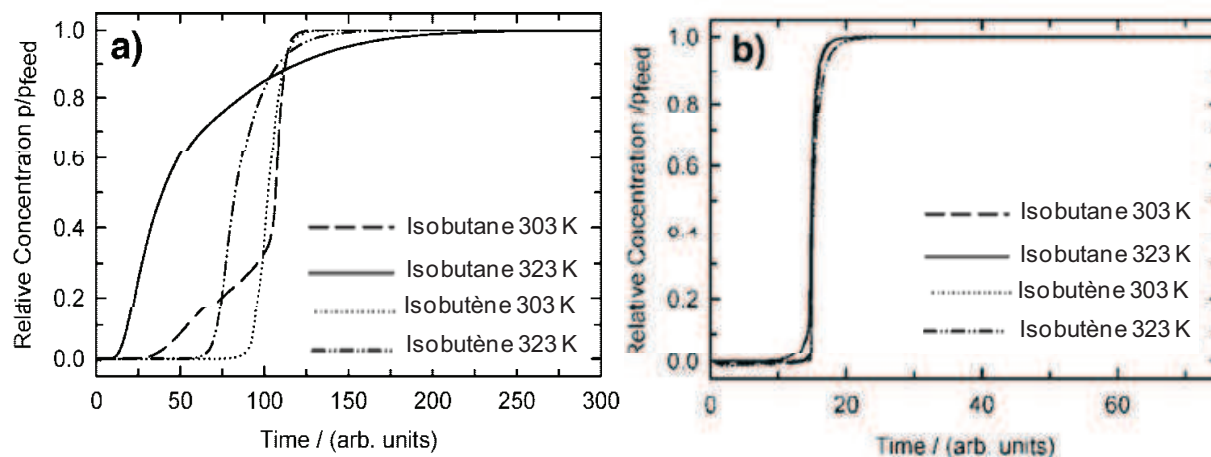


Figure I.23 : courbes de perçage en corps purs de l'isobutane et de l'isobutène calculées pour une pression partielle de a/ 1000 Pa et b/ 8000 Pa³¹

I-3-2. Influence de la topologie du matériau en adsorption et séparation

Le caractère hybride des Metal-Organic Frameworks confère à ces matériaux une grande variabilité de structures dont certaines peuvent donner des résultats inattendus par comparaison avec ceux observés sur les zéolithes. De nombreux auteurs se sont attachés à essayer de comprendre l'influence de chaque entité de la structure sur l'adsorption et la séparation de molécules.

I-3-2-1. Influence de la structure des MOFs sur la séparation des hydrocarbures.

Pan et al. présentent un MOF ($\text{Cu}(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}$) capable d'adsorber les alcanes et alcènes linéaires présentant un nombre d'atomes de carbone inférieur à cinq.³³ Les isothermes d'adsorption d'hydrocarbures obtenues sur ce composé sont présentées sur la Figure I.24.

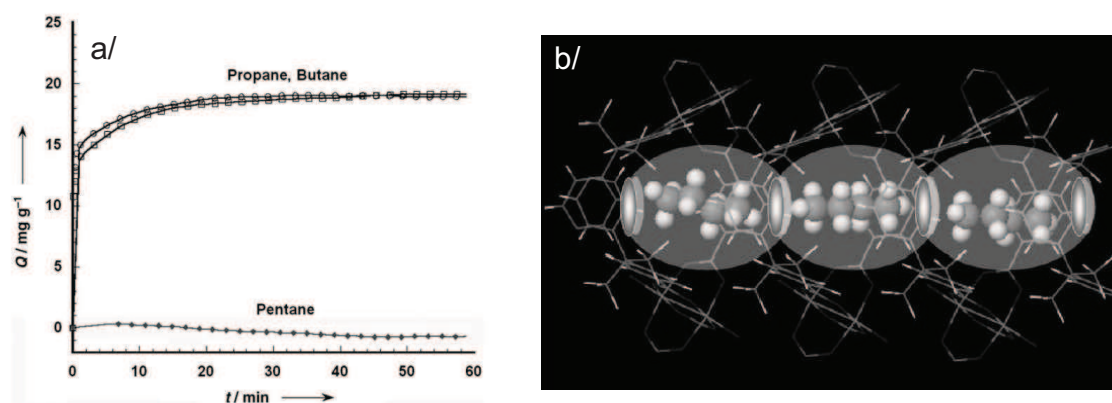


Figure I.24 : a/ isothermes d'adsorption de propane, butane et pentane et b/ position des molécules de butane dans les pores du $\text{Cu}(\text{hfipbb})(\text{H}_2\text{hfipbb})_{0.5}$ ³³

La structure interpénétrée du composé résulte en une succession de cages ovoïdes (porosité monodimensionnelle) dont la longueur permet l'adsorption du butane mais pas du pentane, et dont le diamètre d'ouverture du pore ne permet pas l'adsorption de paraffines branchées. Ce type de séparation stérique est réellement original et n'a encore jamais été observé sur les zéolithes.

Li et al. donnent un autre exemple de l'influence que peut avoir la structure sur la séparation de molécules.³⁴ Les auteurs ont synthétisé différents isomorphes du ZIF-8 en employant du 2-Ximidazole (X = méthyl, chloro, bromo) comme ligand organique. Le changement du groupe organique greffé à l'imidazole permet de faire varier l'ouverture de la cage sodalite de quelques dixièmes d'angströms. Les tests d'adsorption montrent qu'une diminution de l'ouverture des pores de 0,11 Å permet d'augmenter le ratio des coefficients de diffusion de propane/propène de 60 à 125. Ces résultats montrent que les ZIFs sont des bons candidats pour les séparations d'ordre cinétique.

I-3-2-2. Influence du centre métallique

L'un des paramètres les plus étudiés dans la littérature est l'influence du centre métallique. Ces derniers peuvent être saturés ou non saturés. Dans ce dernier cas, l'insaturation du centre métallique fournit au matériau un site d'adsorption où les interactions de type spécifique sont favorisées. L'exemple le plus parlant permettant de mieux comprendre la différence entre le comportement d'un MOF avec ou sans centre métallique insaturé a été fourni par *Alaerts et al.*³⁵ Ces derniers comparent le HKUST-1 (centre métallique insaturé) au MIL-47 et MIL-53 (centre métallique saturé) en séparation de molécules de type alcène, aromatique et polyaromatique. Dans une première partie de leur publication, les auteurs comparent le comportement du HKUST-1 et du MIL-53 en adsorption en phase liquide (batch) du méta-xylène en solution dans des alcanes possédant un nombre de carbone croissant. Les résultats obtenus par les auteurs sont présentés sur la Figure I.25.

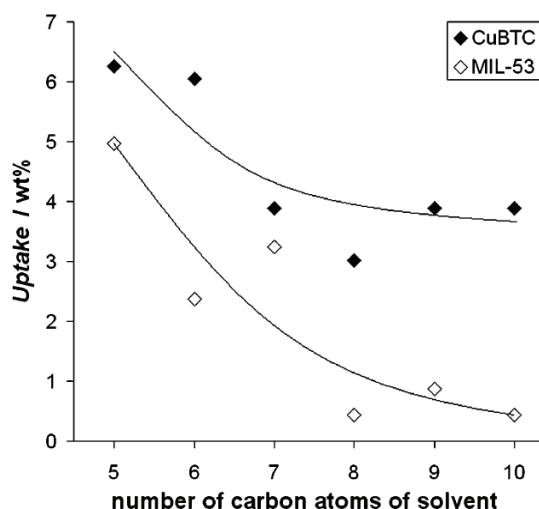


Figure I.25 : influence du nombre de carbone du solvant sur l'adsorption du méta-xylène sur le HKUST-1 et le MIL-53³⁵

Les résultats montrent que l'augmentation du nombre de carbone de l'alcane servant de solvant défavorise beaucoup plus l'adsorption du méta-xylène dans le MIL-53 que dans le HKUST-1. En effet, l'augmentation de la longueur de l'alcane augmente les interactions de type Van der Waals entre l'alcane et les matériaux. Au final une compétition d'adsorption s'établit entre le méta-xylène et l'alcane servant de solvant. Le HKUST-1 possédant des centres métalliques insaturés, il est probable que les interactions spécifiques méta-xylène/centres métalliques soient supérieures à celles rencontrées dans le MIL-53 et ainsi l'adsorption du méta-xylène sur le HKUST-1 serait moins concurrencée par l'adsorption de l'alcane servant de solvant. Les auteurs montrent également que grâce aux centres insaturés, le HKUST-1 est le seul des trois matériaux capable d'adsorber en quantité conséquente les oléfines et est par conséquent testé en séparation de différents alcènes. Une étude de la sélectivité du mélange cis/trans-pentène est effectuée en fonction du taux de remplissage des pores. Les résultats sont présentés sur la Figure I.26.

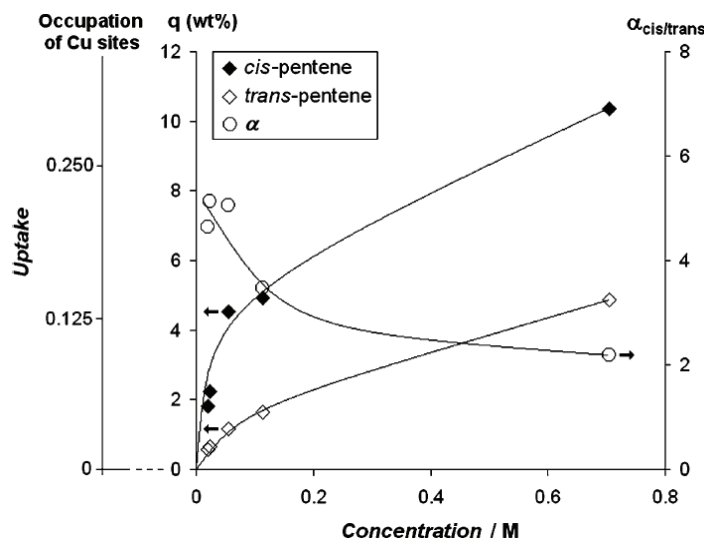


Figure I.26 : évaluation sur le HKUST-1 des quantités adsorbées, du taux d'occupation des sites métalliques et de la sélectivité (α) cis- et trans-pentène en fonction de leurs concentrations³⁵

Pour des raisons stériques, il n'est pas possible que tous les centres métalliques soient occupés par les molécules de cis-pentène et par conséquent la sélectivité du mélange cis/trans pentène décroît pour un taux d'occupation de 0,25 molécules par site de cuivre, c'est-à-dire pour une molécule par cage. La forte sélectivité à faible concentration peut donc être attribuée à l'interaction directe avec les centres métalliques insaturés du HKUST-1. Dans une autre publication, la même équipe met en application l'effet du centre insaturé du HKUST-1 pour la séparation pentane/1-pentène et pentane/isopentane où les alcènes sont adsorbés préférentiellement grâce à l'interaction double liaison/centre métallique insaturé.³⁶

L'insaturation du centre métallique du HKUST-1 a également été exploitée pour l'adsorption du soufre dans les essences. Les résultats présentés par *Achmann et al.* montrent clairement l'intérêt du centre métallique insaturé pour l'adsorption en batch de molécules telles que le thiophène et le tétrahydrothiophène en solution dans du dodécane.³⁷ Sur quatre MOFs différents, seul le HKUST-1 qui possède des centres métalliques insaturés est capable d'adsorber en grande quantité les molécules soufrées (Figure I.27).

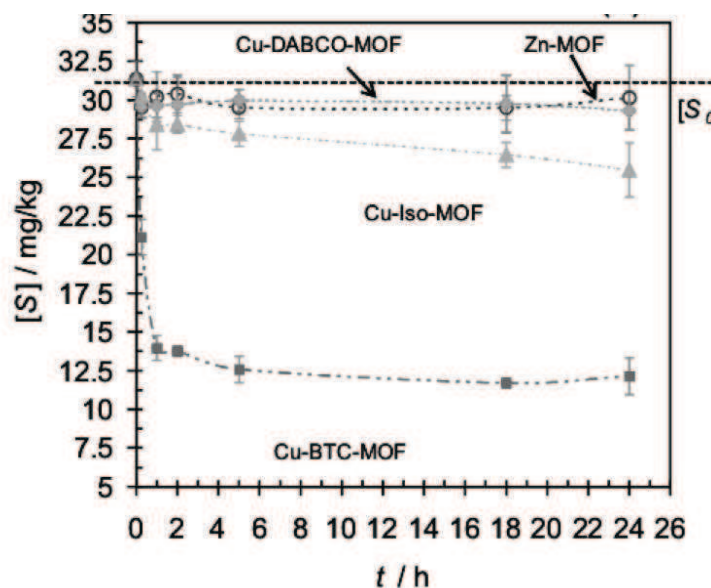


Figure I.27 : adsorption en batch d'un mélange de thiophène et de tétrahydrothiophène en solution dans du dodécane sur différents MOFs³⁷

Le HKUST-1 n'est pas le seul matériau possédant des centres métalliques insaturés. D'autres matériaux tels que les CPO-27 (ou MOF-74) présentent cette particularité. La possibilité de changer la nature du centre métallique insaturé sans changer la topologie du matériau a donné lieu à de nombreuses études consistant à étudier l'influence du cation métallique utilisé sur les isothermes d'adsorption.³⁸⁻⁴²

Dans le cas de la série des CPO-27 synthétisés en utilisant du nickel, du zinc, du cobalt ou encore du magnésium, il est difficile de définir un ordre basé sur les forces d'interactions avec les molécules à adsorber. Dans le cas de l'adsorption de CO₂, Yazaydin *et al.* ainsi que Caskey *et al.* reportent que le dioxyde de carbone établit l'interaction la plus forte avec le CPO-27 synthétisé à base de magnésium et l'expliquent par le caractère ionique de la liaison MgO qui permettrait une meilleure adsorption du CO₂.^{43,44} Les résultats d'adsorption du dihydrogène et du méthane, présentés respectivement par Zhou *et al.* et Wu *et al.*, montrent que c'est le CPO-27 à base de nickel qui interagit le plus fortement avec ces molécules.^{45,46} La littérature ne reporte que des tests d'adsorption mais aucun test de séparation. Il serait intéressant de tester ces composés en séparation des hydrocarbures pour voir l'influence de la nature du centre métallique.

I-3-2-3. Influence de la fonctionnalisation du ligand organique

De nombreuses publications traitent de l'influence de la fonctionnalisation du ligand organique. L'exemple le plus marquant est celui donné par l'équipe de Yaghi avec les ZIFs.¹⁶ Les auteurs synthétisent une série de ZIFs isomorphes possédant une topologie GME en

utilisant différentes fonctions organiques sur un des ligands. Les sélectivités CO₂/CH₄ calculées à partir des isothermes d'adsorption sont regroupées dans le Tableau I.4.

Tableau I.4 : sélectivité CO₂/CH₄ calculées à partir des isothermes d'adsorption sur une série de ZIFs isomorphes de topologie GME¹⁶

	ZIF-69	ZIF-79	ZIF-81	ZIF-78
	Zn(cbIm)(nIm)*	Zn(mbIm)(nIm)*	Zn(bbIm)(nIm)*	Zn(nbIm)(nIm)*
CO ₂ /CH ₄	5	5	5	11
CO ₂ /N ₂	21	23	23	50
CO ₂ /O ₂	18	21	28	48

* avec nIm : 2-nitroimidazole et XbIm : 5-Xbenzimidazole (X pouvant être un groupement chloro (c), méthyl (m), bromo (b) ou nitro (n)).

Ces résultats montrent clairement que le matériau synthétisé en utilisant le ligand nbImH est bien plus sélectif que ceux utilisant un autre ligand (cbImH, mbImH ou bbImH). Il est évident que la forte polarité induite par la fonctionnalisation par un groupement nitro induit une forte interaction avec le CO₂. Puisque l'interaction est spécifique, les molécules peu polaires telles que N₂ et O₂ sont très peu affectées par la variation de la fonction et par conséquent la sélectivité du CO₂ avec ces molécules augmente lorsque la polarité de la structure augmente.

Le même groupe a également publié une série d'isomorphes du MOF-5 où huit fonctionnalités différentes peuvent être présentes par matériau.⁴⁷ Les différents matériaux sont testés en adsorption CO₂/CO et les sélectivités sont calculées à partir des isothermes d'adsorption. Les résultats montrent que le matériau le plus sélectif est le MOF-5 fonctionnalisé avec un mélange de NO₂, (OC₃H₅)₂ et (OC₇H₇)₂ (sélectivité de 10,2) en étant 5 fois plus sélectif que son isomorphe non fonctionnalisé (MOF-5). La simple vue de ces résultats ne donne pas la possibilité de tirer des conclusions quant au rôle joué par chaque ligand, d'autant plus que le matériau synthétisé avec les trois fonctionnalités différentes est plus sélectif que les MOF-5 synthétisés avec un seul des trois ligands.

Couck *et al.* donnent un autre exemple du rôle pouvant être joué par le ligand organique en étudiant la séparation du CO₂/CH₄ sur un MIL-53 fonctionnalisé avec un groupement amino.⁴⁸ Le groupement amino augmente considérablement les interactions entre le CO₂ et la charpente si bien qu'aucune molécule de méthane n'est plus adsorbée : la sélectivité CO₂/CH₄

sur le MIL-53 fonctionnalisé devient infinie alors qu'elle n'est initialement sur le MIL-53 que de 7.

I-3-3. MOFs pour les séparations de types industriels

Depuis peu de temps, certains auteurs tentent d'employer les MOFs pour des séparations couramment utilisées en pétrochimie telles que la séparation des isomères de xylène et celles des paraffines. Les MOFs ont également été testés sur des séparations où les zéolithes n'ont pas encore trouvées d'application, par exemple l'adsorption sélective du soufre présent dans les essences.

I-3-3-1. Séparation des isomères de xylène

La séparation des isomères de xylène a fait l'objet de nombreuses publications. Par exemple le MIL-47 a été étudié pour cette séparation en phase gaz et en phase liquide par *Alaerts et al.*^{49,50} Les résultats obtenus par les auteurs en phase liquide (pulse et perçage) sont présentés sur la Figure I.28.

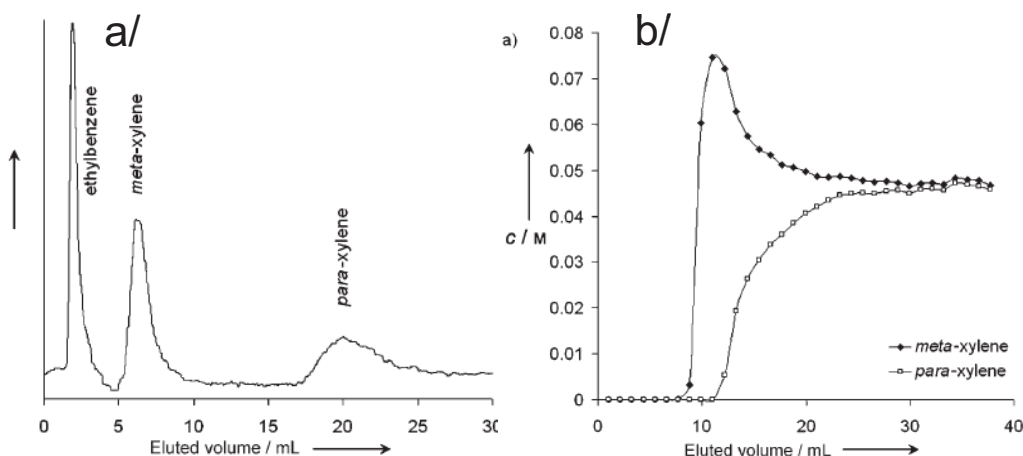


Figure I.28 : a/ pulse liquide d'un mélange ternaire et b/ perçage en phase liquide d'un mélange binaire méta et para-xylène sur le MIL-47⁴⁹

Les résultats obtenus montrent que le MIL-47 adsorbe préférentiellement le para-xylène dans un mélange para-xylène (PX)/méta-xylène (MX)/éthyl-benzène (EB) malgré le point d'ébullition et la polarité inférieurs du PX (Figure I.28). L'adsorption préférentielle du PX ne peut pas résulter d'interactions spécifiques entre la molécule et le solide. Les auteurs soupçonnent donc un effet entropique qui est confirmé par l'évolution observée de la sélectivité PX/MX en batch en fonction du taux de remplissage (Figure I.29).

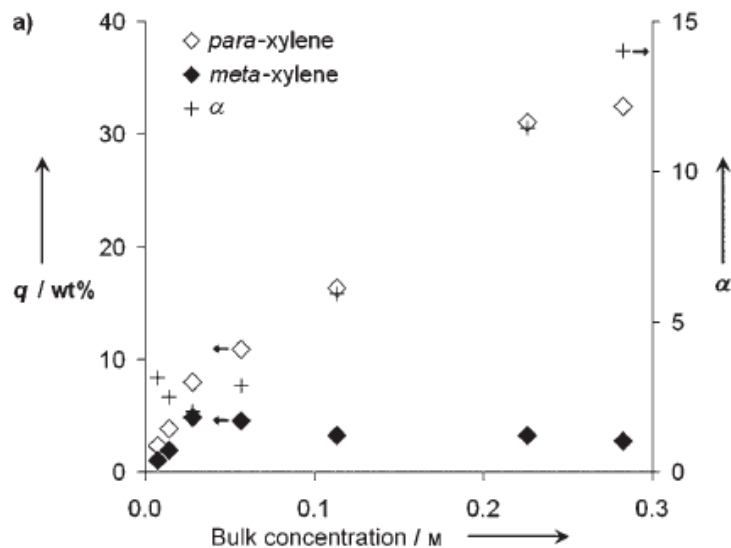


Figure I.29 : influence de la concentration en para et méta-xylène sur la sélectivité (α)⁴⁹

La sélectivité PX/MX augmente considérablement en faveur de PX lorsque le taux de remplissage augmente. Afin de mieux expliquer cet effet entropique, les auteurs s'appuient sur des organisations différentes des molécules de xylène dans les pores du MIL-47, mises en évidence par des mesures de diffraction des rayons X (Figure I.30).

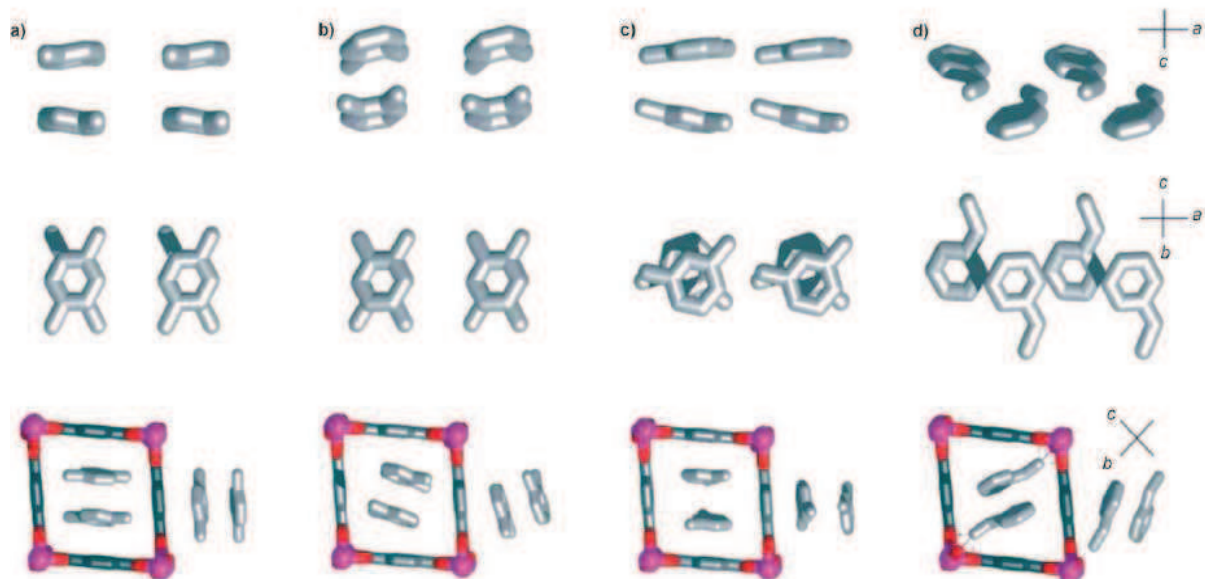


Figure I.30 : position du a/ para-xylène , b/ ortho-xylène, c/ méta-xylène et d/ éthylbenzène dans les pores du MIL-47⁴⁹

A saturation, les molécules de xylène se groupent par deux. L'arrangement optimal est obtenu avec le PX dont les molécules se positionnent de façon parallèle. L'arrangement de l'ortho-xylène (OX) engendre un léger tilt des molécules (Figure I.30). En revanche, l'arrangement trouvé pour le MX et EB ne permet pas un empilement optimal des molécules ce qui peut expliquer que l'adsorption de ces deux molécules soit défavorisée par rapport à celle des

isomères PX et OX. Il est intéressant de noter que malgré le léger tilt de l'OX dans les pores, cet isomère est le plus adsorbé lors de tests en séparation d'un mélange quaternaire d'isomères en phase gazeuse (Figure I.31).

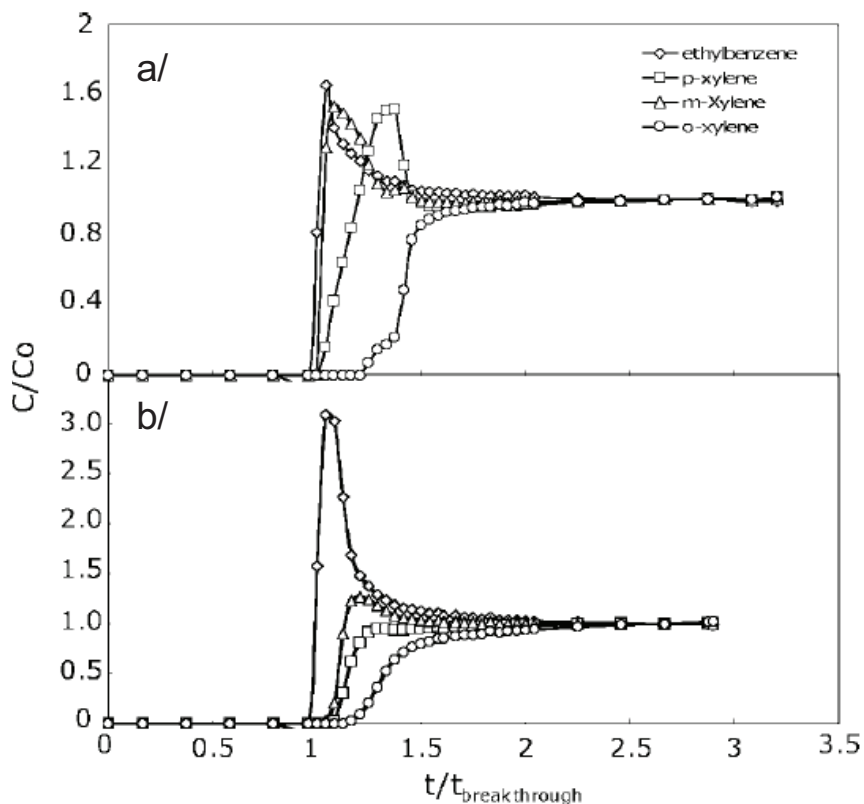


Figure I.31 : perçage d'un mélange quaternaire d'isomères de xylène en phase gaz pour une pression partielle de 0,05 bar et une température de a/ 343 K et b/ 383 K⁵⁰

L'ordre d'élution des isomères est le suivant : EB<MX<PX<OX. Les auteurs proposent que l'EB et le MX soient les composés les moins adsorbés car ils donnent des arrangements moins compacts dans les pores que PX et OX.

Mais nous pouvons nous demander si deux types de mécanismes ne devraient pas être distingués : le PX et le MX seraient séparés par un effet entropique et l'EB et l'OX seraient adsorbés en fonction de leurs points d'ébullition. L'EB possède un moment dipolaire proche de celui de l'OX, par conséquent, si les séparations (dans le cas d'EB et d'OX) étaient basés sur des interactions dipôle-dipôle, l'EB et l'OX devraient être tous deux élués en dernier. Or l'EB est élué en premier. En fait, le MIL-47 n'est pas une structure très polaire, par conséquent, les interactions spécifiques entre molécules et solides sont limitées et l'adsorption de l'EB et de l'OX dépend principalement de leur point d'ébullition. Au final, l'EB est élué en premier et l'OX est élué en dernier. Ces hypothèses sont renforcées par la forme des courbes de perçage obtenues pour les séparations en phase gaz de PX/MX et EB/PX et tracées pour un faible taux de remplissage (Figure I.32).

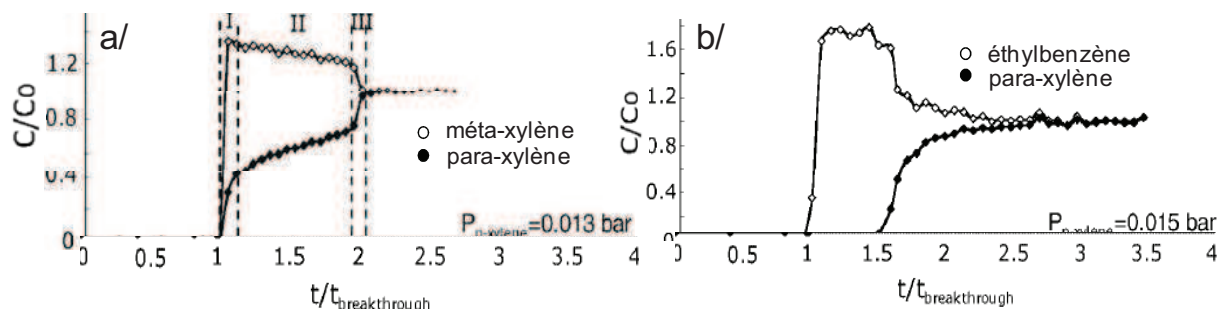


Figure I.32 : courbes de perçage de a/ PX/MX et b/ PX/EB en phase gaz⁵⁰

Les auteurs décrivent les mécanismes de sélectivité pour PX/MX en décomposant les courbes de percée en trois zones bien distinctes. Ils montrent que les constantes de Henry de PX et MX sont similaires et que par conséquent, pour un taux de recouvrement nul, les deux composés sont adsorbés avec la même interaction et sont donc élués en même temps (zone I). Dans un deuxième temps, les pores étant saturés, l'arrangement préférentiel du PX dans les pores permet une meilleure adsorption de ce dernier ce qui explique le changement de pente de la courbe de perçage du PX (zone II). La zone I n'est pas visible lors de la séparation PX/EB, par conséquent il est possible de conclure que la sélectivité PX/EB est intrinsèque et n'est pas seulement provoquée par l'arrangement de molécules dans les pores. Le PX est surtout mieux adsorbé car son point d'ébullition est supérieur à celui de l'EB. Dans une autre publication, les mêmes auteurs ont trouvé un effet de confinement similaire en séparant des isomères de dichlorobenzène sur le MIL-53 et le MIL-47.³⁵ Le para-dichlorobenzène est le composé le plus adsorbé pour un mélange de para, méta et ortho-dichlorobenzène.

Dans des conditions similaires, les mêmes auteurs ont testé le MIL-53 en séparation des isomères de xylène, de cymène et d'éthyltoluène et il est fortement ortho-sélectif dans tous les cas.⁵¹ Dans le cas des xylènes, le MIL-53 est capable de bien séparer l'EB et l'OX des autres isomères mais ne sépare pas le PX et le MX. La résolution structurale permet de mettre en évidence que la position des molécules de xylène à l'intérieur des pores du MIL-53 est différente de celle observée dans le cas du MIL-47 bien que les deux structures soient isomorphes. Dans le cas du MIL-53, les groupements méthyles des molécules de xylènes sont orientés vers les carboxylates reliant les centres métalliques aux ligands alors que dans le MIL-47, les noyaux aromatiques des xylènes sont parallèles aux ligands organiques (à l'exception du cas de l'EB).

D'autres publications traitent de la séparation des isomères de xylènes sur des matériaux tels que le MIL-101, le Zn(BDC)(dabco)_{0,5} et le MOF-5. Dans tous les cas, les matériaux s'avèrent être ortho-sélectifs.⁵²⁻⁵⁴ Seul un matériau nommé MOF-monoclinic présente un comportement

para-sélectif aussi bien pour des mélanges binaires que quaternaires (Figure I.33).⁵⁴

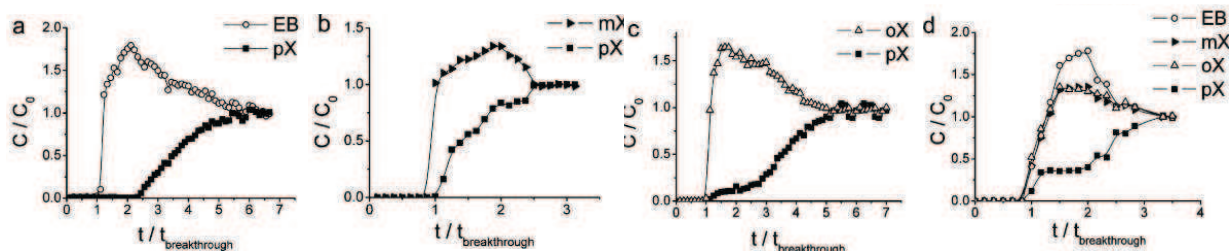


Figure I.33 : séparation de mélanges binaires d'isomères de xylènes en phase gaz sur le MOF-monoclinic⁵⁴

Les auteurs expliquent l'adsorption préférentielle du paraxylène par une sélectivité cinétique due à la taille de la fenêtre des pores. Au vu de l'important effet roll-up et surtout de la non adsorption de l'éthylbenzène dans les pores, cette interprétation est assez surprenante. En effet, dans le cas d'une sélectivité cinétique basée sur la taille d'ouverture des pores, l'éthylbenzène devrait être adsorbé dans des quantités proches de celles obtenues avec le paraxylène.

I-3-3-2. Séparation des paraffines linéaires et branchées

Malgré le nombre impressionnant de structures synthétisées, très peu de publications traitent de la séparation stérique de molécules, comme par exemple de celle de la séparation des paraffines linéaires et branchées.

La première publication traitant de cette séparation sur des MOFs a montré qu'il était possible de séparer les paraffines linéaires, des branchées et des di-branchées sur le MOF-508 (Figure I.34).⁵⁵

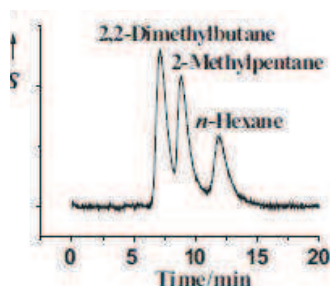


Figure I.34 : résultat d'un pulse d'un mélange ternaire sur le MOF-508⁵⁵

Le MOF-508 est un MOF interpénétré, qui présente des canaux de dimension $4 \times 4 \text{ \AA}$ où seul l'hydrocarbure linéaire devrait pouvoir rentrer. La séparation des molécules mono et di-branchées serait essentiellement due à une adsorption à la surface des pores où seule la partie linéaire des molécules branchées rentrerait dans la porosité mais pas la partie branchée. Le temps de rétention des molécules branchées dépendrait donc essentiellement de la longueur de la chaîne linéaire.

Jiang *et al.* ont étudié la séparation des paraffines linéaires et branchées sur l'IRMOF-1 et Zhang *et al.* ont comparé l'IRMOF-1 et l'IRMOF-6 pour le même type de séparation en modélisation moléculaire. Les deux groupes concluent que la taille d'ouverture des pores est trop élevée pour ce type de séparation.^{56,57}

Barcia *et al.* ont étudié la séparation des isomères d'hexane par le Zn(BDC)(dabco)_{0,5} (Figure I.35).⁵⁸

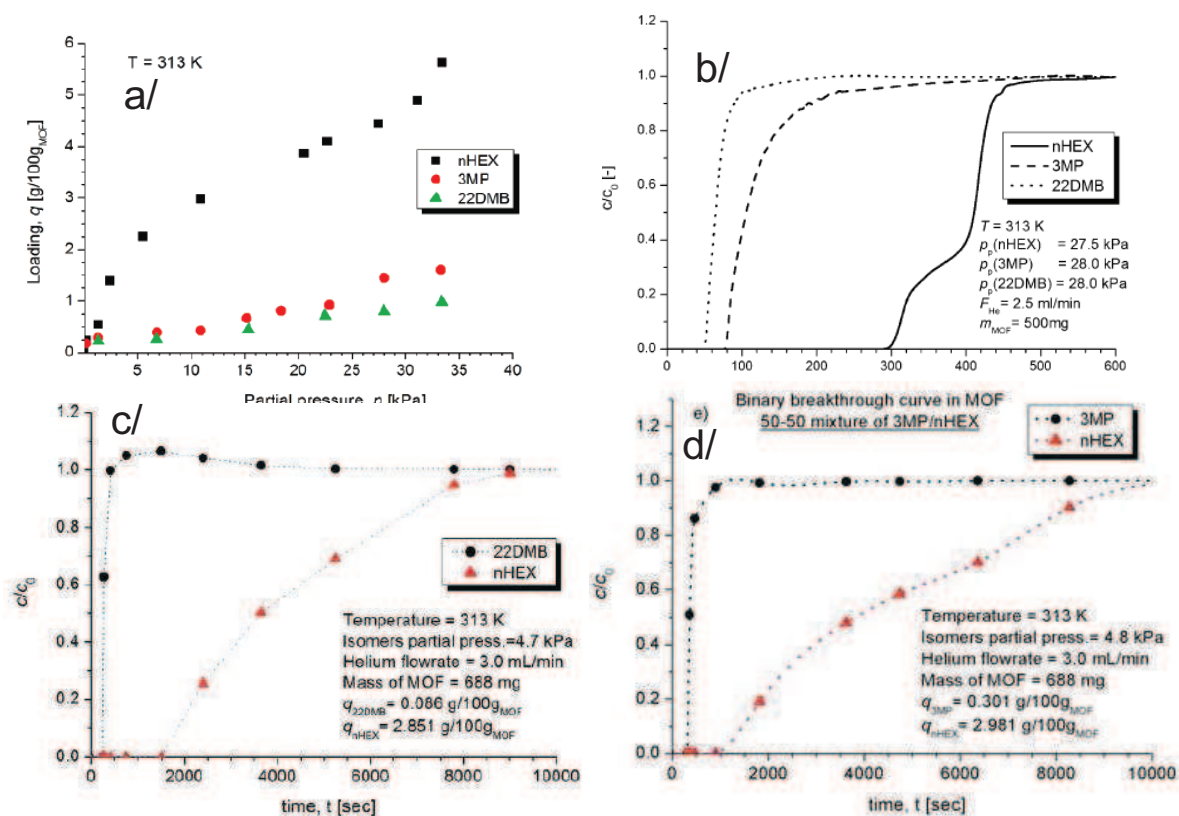


Figure I.35 : a/ isothermes d'adsorption, b/ perçages en corps purs, c/ et d/ perçages de mélanges binaires nC6/2,2-DMB et nC6/3-MP⁵⁸

Les isothermes et les courbes de perçage en corps purs montrent clairement que l'hexane est adsorbé de manière plus forte que ses isomères branchés. Les courbes de perçage des mélanges 2,2-diméthylbutane (22-DMB) / hexane (nC6) et 3-méthylpentane (3-MP) / hexane (nC6) confirment la tendance obtenue avec les corps purs et montrent que le Zn(BDC)(dabco)_{0,5} est capable de séparer les alcanes linéaires des alcanes branchés et di-branchés. Les courbes de perçage des molécules mono et di-branchées en fonction de la pression sont présentées dans la Figure I.36.

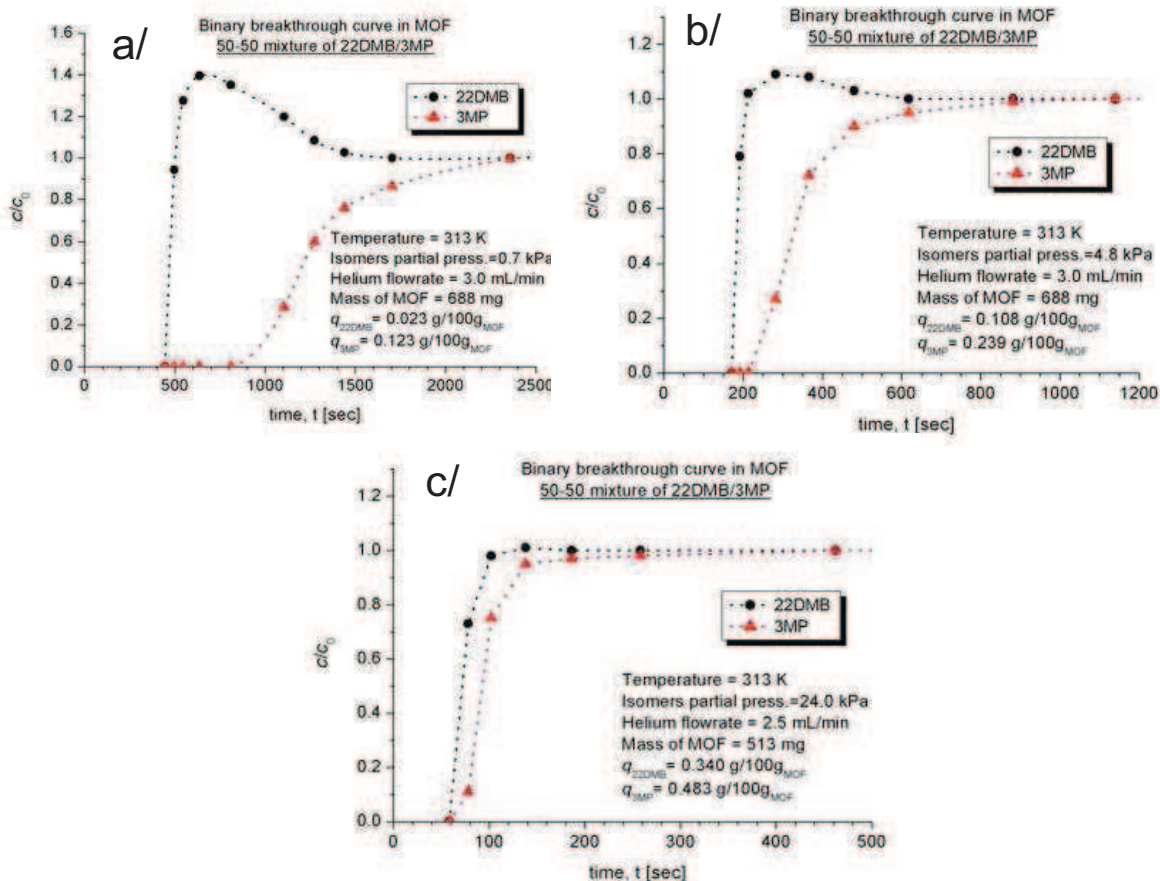


Figure I.36 : séparation en phase gaz du mélange binaire 2,2-DMB et 3-MP pour différentes pressions partielles : a/ 0,7 kPa, b/ 4,8 kPa, c/ 24 kPa⁵⁸

Les auteurs montrent clairement que l'augmentation de la pression partielle en adsorbat diminue considérablement la sélectivité du composé vis-à-vis de la séparation mono-branchées/di-branchées. Afin d'évaluer la séparation des trois composés, les auteurs effectuent un test de perçage ternaire présenté dans la Figure I.37.

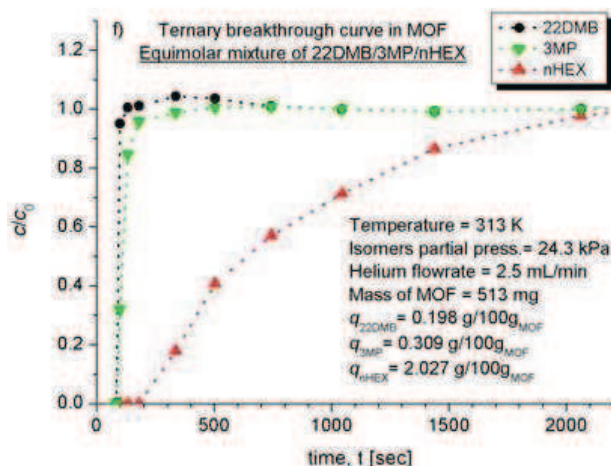


Figure I.37 : perçage d'un mélange ternaire de paraffines en phase gaz⁵⁸

Le test de séparation d'un mélange ternaire effectué pour une pression partielle de 24,3 kPa montre que le $Zn(BDC)(dabco)_{0,5}$ permet de séparer les alcanes linéaires des branchés et des di-branchés mais ne sépare pas les alcanes mono-branchés des di-branchés. Selon les auteurs, la séparation des paraffines linéaires/branchées s'explique par la présence de deux types de porosité dans le composé. L'hexane est capable de s'adsorber à la fois dans les canaux de dimension $3,8 \times 4,7 \text{ \AA}$ et dans les canaux de diamètre $7,5 \times 7,5 \text{ \AA}$, alors que les molécules branchées et di-branchées n'ont accès qu'aux canaux de dimension $7,5 \times 7,5 \text{ \AA}$. Le même composé a également été étudié par *Dubbeldam et al.* en séparation d'un mélange de treize alcanes par simulation Monte Carlo.⁵⁹ Les résultats montrent qu'à l'exception du 2,3-diméthylpentane, les molécules possédant un faible indice d'octane sont fortement adsorbées alors que les molécules possédant un fort indice d'octane sont faiblement adsorbées.

Le ZIF-8 est une structure particulièrement intéressante possédant des cages de type sodalites d'ouverture étroite ($3,4 \text{ \AA}$) avec un diamètre de pore de 11 \AA . *Luebbbers et al.* ont étudié l'adsorption en corps purs par chromatographie inverse de plusieurs molécules dans ce matériau. Il est surprenant de constater que le ZIF-8 est capable d'adsorber des molécules telles que l'octane ou le nonane qui possède un diamètre cinétique bien supérieur à celui du diamètre de ses pores.⁶⁰ Ce phénomène est expliqué par les auteurs comme étant un effet de flexibilité de la structure. Mais, cet effet de flexibilité ne semble pas suffisant pour accommoder les alcanes branchés. De la même manière, d'autres auteurs tels que *Chang et al.* ont étudié le ZIF-8 en adsorption d'alcanes linéaires et branchés par injection de pulses dans une chromatographie en phase inverse.⁶¹ Les résultats obtenus pour les isomères d'hexane et d'octane sont représentés sur la Figure I.38.

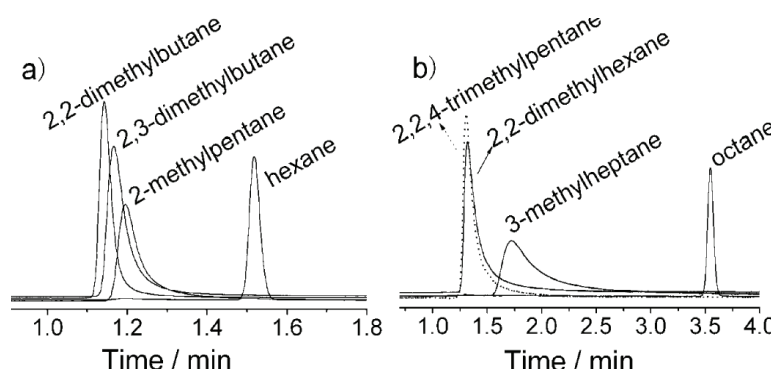


Figure I.38 : superposition des pulses de différentes paraffines linéaires et branchées sur le ZIF-8 ⁶¹

En fait, les auteurs affirment que seules les molécules linéaires rentrent dans la porosité et que les faibles temps de rétention mesurés pour les molécules branchées sont dus à une adsorption en bouche de pore. Pour illustrer cette théorie, les auteurs effectuent des pulses de molécules

branchées possédant des longueurs de chaîne linéaires différentes. Les résultats sont reportés sur la Figure I.39.

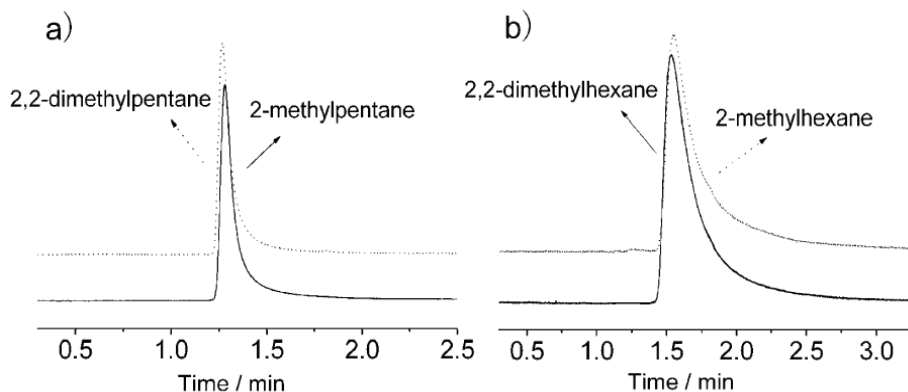


Figure I.39 : superposition des pulses de a/ 22-DMB et 2-MP et de b/ 22DMB et 2-MP sur le ZIF-8.⁶¹

Les auteurs montrent que le temps de rétention des molécules branchées et di-branchées ne dépend que de la longueur de la chaîne linéaire comme cela était déjà le cas pour le MOF-508. L'adsorption de ces molécules serait due à la pénétration de la partie linéaire dans le pore alors que la partie ramifiée resterait à l'extérieur du pore. Par conséquent, plus la partie linéaire est longue, plus la molécule branchée sera adsorbée et son temps d'élution important.

I-3-3-3. Désulfuration des essences et des diesels

D'après les résultats d'*Achmann et al.*, le HKUST-1 permet de diminuer la concentration en soufre d'une charge thiophène/dodécane de 30,4 à environ 13,5 ppm.³⁷ Suite à ce résultat encourageant, les auteurs ont testé le HKUST-1 dans les mêmes conditions que précédemment pour la désulfuration d'une véritable essence possédant initialement 8 ppm de soufre total et les résultats obtenus par les auteurs sont présentés sur la Figure I.40.

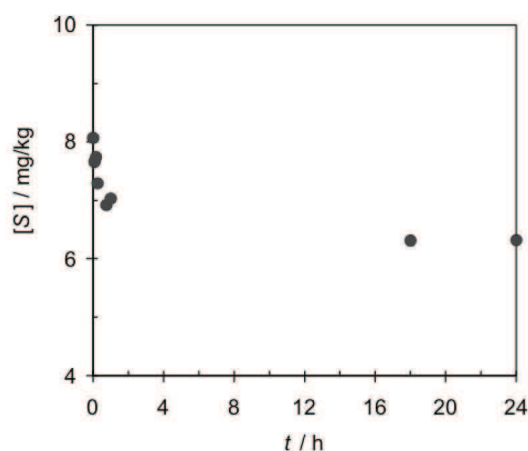


Figure I.40 : quantité adsorbée de molécules soufrées en fonction du temps³⁷

Après 18 heures d'immersion dans l'essence, la quantité totale de soufre passe de 8 ppm à environ 6,2 ppm soit une réduction de 1,8 ppm c'est-à-dire de 22 % massique de la quantité de soufre dans l'essence. Ce résultat doit tout de même être relativisé. Pour la même quantité initiale de HKUST-1, dans le premier test, le matériau adsorbait 16,9 ppm de thiophène en solution dans du dodécane. Dans le cas d'une utilisation pour désulfurer une essence réelle ne contenant que 8 ppm de soufre, le HKUST-1 n'adsorbe que 1,8 ppm. Les auteurs ne commentent pas ce résultat et ne donnent pas l'analyse complète de l'essence utilisée mais la composition d'une essence est complexe et une compétition entre les différentes familles de molécules peut exister, c'est-à-dire que le HKUST-1 adsorberait d'autres composés tels que les alcènes ou les molécules oxygénées en quantité conséquente. Ce problème de compétition est très bien illustré dans le cas de certaines zéolithes (NaY) qui ont tendance à adsorber préférentiellement les composés aromatiques (présents à hauteur de 20 % dans les essences) ou encore les charbons actifs qui sont capables d'adsorber de grandes quantités de composés soufrés lorsque ces derniers sont en solution dans des alcanes mais ne sont pas capables de désulfurer un carburant diesel pour des raisons de compétition avec les autres molécules composant le carburant (Figure I.41).

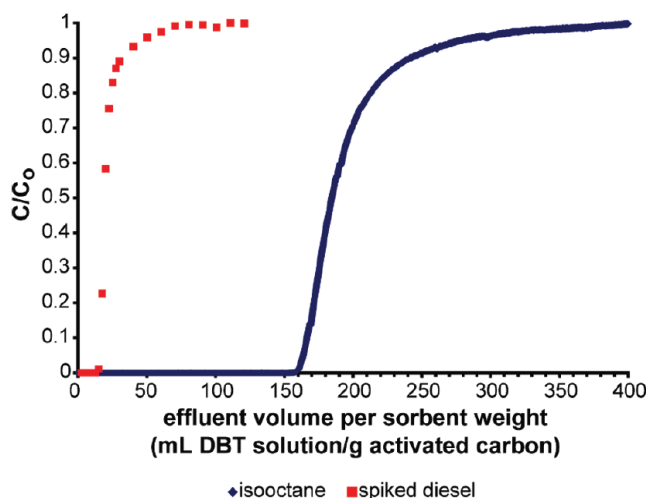


Figure I.41 : perçage liquide en corps pur de DBT en solution dans un alcane puis dans du diesel sur un charbon actif ⁶²

Cychoosz *et al.* ont testé par perçage en phase liquide le MOF-177, le MOF-5, le HKUST-1, le MOF-505 et l'UMCM-150 en adsorption du DBT (dibenzothiophène) et DMDBT (4,6-diméthyl-dibenzothiophène) en solution dans de l'isooctane et dans du thiophène.^{62,63} Il est important de préciser que les MOFs étudiés dans cette publication sont capables d'adsorber de plus grande quantité de molécules hétéroaromatiques que la NaY. Les courbes de perçage de DBT et DMDBT dans différents solvants sont représentées sur la Figure I.42.

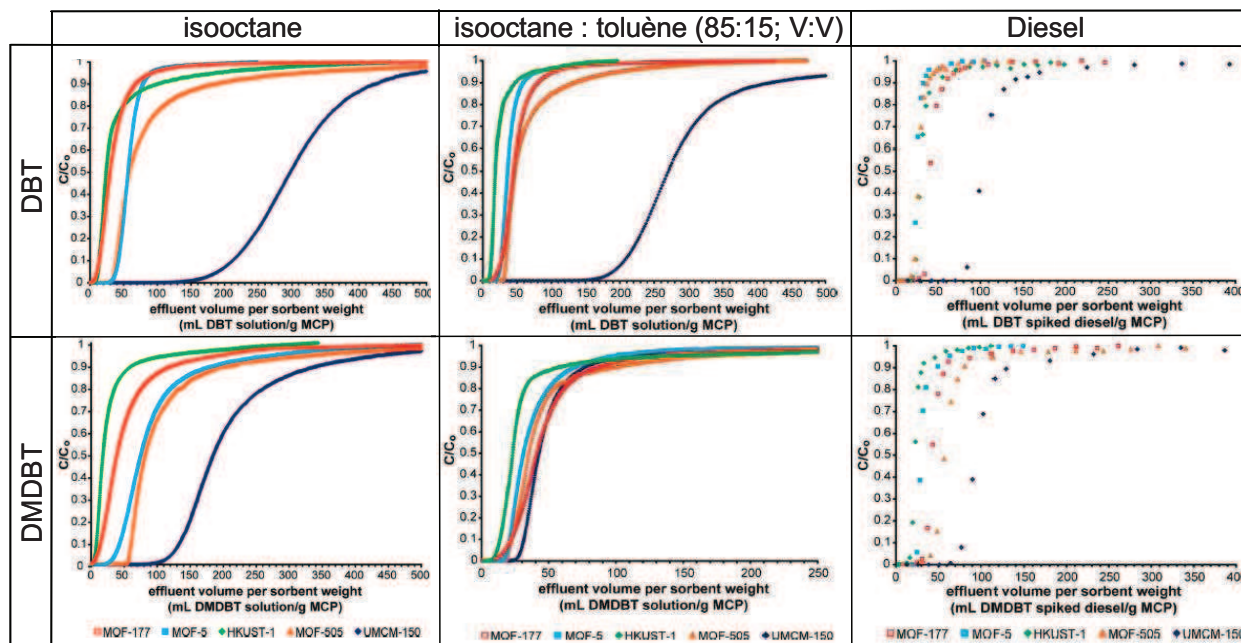


Figure I.42 : perçages en phase liquide de DBT ou DMDBT en solution dans l'isooctane, dans un mélange d'isooctane/toluène et dans un diesel sur différents MOFs⁶²

Les résultats obtenus par les auteurs montrent que la quantité adsorbée d'hétéroaromatiques n'est pas liée au volume poreux ou à la surface spécifique des matériaux. Le MOF-177 est le MOF le plus poreux de tous ceux testés et donne des résultats peu convaincants par rapport à l'UMCM-150 qui est le composé le plus prometteur de la série. Il est également intéressant de noter une différence entre les résultats d'*Achmann et al.* (Figure I.27) et ceux présentés par *Cychoz et al.*. Dans le premier cas, *Achmann et al.* montrent que le HKUST-1 est capable d'adsorber considérablement plus de thiophène que le MOF-5 (appelé Zn-MOF par l'auteur) alors que *Cychoz et al.* montrent que le MOF-5 adsorbe plus de DBT et DMDBT que le HKUST-1. Le premier utilise une méthode d'expérimentation en statique (batch) et le second une technique dynamique (perçages) et les hétéroaromatiques testés possèdent des diamètres cinétiques différents. Il est par conséquent difficile de tirer des conclusions de cette différence. L'étude de l'influence du solvant montre que dans le cas de l'adsorption du DBT, les perçages avec et sans toluène sont très similaires. Seul le MOF-5 semble sensible à la présence du toluène dans le solvant puisque la quantité adsorbée de DBT est divisée par 1,7 en présence de toluène. En revanche, l'adsorption du DBT dans un diesel diminue considérablement mais n'est pas évoquée par l'auteur. Le cas du DMDBT est différent, le MOF-5, MOF-505 et UMCM-150 voient leur capacité à adsorber les hétéroaromatiques décroître considérablement alors que les quantités adsorbées pour le HKUST-1 et le MOF-177 restent quasiment inchangées. Dans tous les cas, l'UMCM-150 reste le composé qui adsorbe la plus grande quantité de DMDBT. L'utilisation du diesel comme matrice organique

donne des tendances différentes pour l'adsorption du DBT et du DMDBT qui sont difficilement interprétables sans connaître la composition exacte du diesel utilisé.

I-4. Conclusion de la partie bibliographique et choix des composés à étudier

L'étude bibliographique met en évidence que les MOFs peuvent avoir des comportements particuliers en adsorption et en séparation des hydrocarbures. Certains auteurs montrent que les MOFs peuvent posséder des structures flexibles et d'autres que la structure particulière de certains matériaux permet d'obtenir des résultats en tamisage moléculaire encore jamais observés sur les zéolithes. En plus de la forme proprement dit de la structure, la nature des cations métalliques et des ligands organiques qui la compose, semblent posséder une grande influence sur la sélectivité. Ainsi, certains MOFs possédant des centres métalliques insaturés ou des ligands organiques polaires semblent favoriser l'adsorption des molécules polaires. Quelques auteurs se sont même intéressés à évaluer les MOFs pour des séparations industrielles telles que la séparation des isomères de xylène ou encore la séparation des paraffines linéaires/branchées où les premiers résultats reportés s'avèrent être très encourageants.

Le sujet de notre étude est de mieux comprendre les mécanismes de séparation des hydrocarbures sur les matériaux hybrides de type MOFs. Au final, cette étude devrait permettre de prendre du recul sur cette nouvelle classe de matériaux et d'être capable d'appréhender l'ordre d'élution d'un mélange d'hydrocarbures en fonction des propriétés des matériaux.

Pour mener à bien cette étude, nous avons sélectionné différentes structures hybrides issues de différentes sous familles de MOFs afin de les tester en séparation de différentes familles de molécules tout en gardant à l'esprit la finalité de l'étude qui est d'évaluer les MOFs en séparation des hydrocarbures. Il reste cependant difficile de faire un choix de composés à étudier compte tenu du nombre important de structures reportées dans la littérature. Certains critères ont donc été définis afin de choisir les matériaux optimaux pour notre étude :

⇒ *critères structuraux* : les matériaux étudiés doivent posséder un volume poreux suffisamment élevé pour être capacitif et une ouverture de pores suffisamment élevée pour laisser diffuser les hydrocarbures à l'intérieur de la porosité. Néanmoins, la porosité n'est pas le seul élément important : la majorité des procédés industriels fonctionnant à des

températures supérieures à 373 K, les stabilités thermiques et chimiques des matériaux sont également à prendre en compte.

⇒ *critère de polarité* : les séparations par adsorption sont bien évidemment très influencées par la polarité des adsorbants. Ce critère peut être déterminant pour l'adsorption préférentielle d'un composé vis-à-vis d'un autre. Il convient donc de sélectionner plusieurs matériaux possédant des polarités différentes.

⇒ *synthèse à grande échelle réalisable* : La majorité des protocoles de synthèse détaillés dans la littérature ne permet l'obtention du matériau qu'à l'échelle de quelques centaines de milligrammes, voire au mieux à l'échelle d'un gramme. Afin de pouvoir synthétiser les composés en quantité raisonnable avec une pureté adéquate pour nos tests, nous avons choisi de n'étudier que des structures où le ligand organique est commercial.

Les zéolithes sont maintenant étudiées depuis de nombreuses années et ont fait l'objet de nombreux articles dans le domaine de la séparation. Afin de pouvoir évaluer les matériaux hybrides en adsorption, nous avons choisi de comparer les résultats obtenus sur les MOFs à différentes structures zéolithiques de différentes polarités qui nous serviront de référence dans ce manuscrit.

Le Tableau I.5 regroupe les propriétés des matériaux hybrides issus de la littérature qui ont été sélectionnés pour effectuer nos tests de séparation. Le Tableau I.6 résume les caractéristiques des zéolithes sélectionnées dont les résultats en séparation serviront de référence. Le travail effectué en synthèse au cours des trois années de thèse a permis de découvrir de nouveaux matériaux (isomorphes du ZIF-76 et IM-22) dont les structures et le principe de la synthèse seront détaillés dans la partie expérimentale du manuscrit.

Chapitre I. Bibliographie

Tableau I.5 : principales caractéristiques des MOFs issus de la littérature et étudiés lors de nos tests de séparation

NOM	ZIF-76	ZIF-8	RHO-ZMOF
Formule chimique	$Zn(Im)_{1,5}(5-cbIm)_{0,5}$	$Zn(2-MeIm)_2$	$(DMA^+)_{48}[In_{48}(ImDC)_{96}]^-$
Topologie zéolithique	LTA	SOD	RHO
Cation de compensation	-	-	DMA^+
Centre métallique insaturé	-	-	-
Type de pore	2 types de cages	Cages	Cages
Ouverture du pore (Å)	5,4	3,4	9
Diamètre intérieur du pore (Å)	12,2	11,6	18
Surface spécifique (m ² /g)	1300	1630	-
Stabilité thermique (K)	823	823	-
Volume poreux (cm ³ /g)	0,54	0,63	-
Références	15	18	20,65

NOM	CPO-27-Ni	HKUST-1
Formule chimique	$Ni_2(2-5\ dhtp)$	$Cu_3(BTC)_2$
Topologie zéolithique	-	-
Cation de compensation	-	-
Centre métallique insaturé	Ni	Cu
Type de pore	Canaux	2 types de cage
Ouverture du pore (Å)	11	4,6 et 6,5
Diamètre intérieur du pore (Å)	-	5 et 10
Surface spécifique (m ² /g)	1027	1482
Stabilité thermique (K)	573	553
Volume poreux (cm ³ /g)	0,44	0,83
Références	14,45	13,64

Chapitre I. Bibliographie

Tableau I.6 : principales caractéristiques des zéolithes issues de la littérature et étudiées lors de nos tests de séparation

NOM	5A	Zéolithe Béta silicique	NaY
Formule chimique	$\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	$\text{Si}_{64}\text{O}_{128}$	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$
Topologie zéolithique	LTA	BEA	FAU
Cation de compensation	$\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$	-	Na^+
Centre métallique insaturé	-	-	-
Type de pore	Cages	2 types de Canaux	Cages
Ouverture du pore (Å)	5	6,7 et 5,6	7,4
Diamètre intérieur du pore (Å)	11,4	-	13
Surface spécifique (m^2/g)		434	975
Stabilité thermique (K)			
Volume poreux (cm^3/g)	0,24	0,23	0,35
Références	2,67,70	67-69	2,66,67

Il est très important de prendre en compte la polarité de l'adsorbant, mais comme il a été présenté précédemment dans le tableau de Kiselev, la polarité de la molécule est également très importante. Une large palette de polarité et de taille de molécules peut être rencontrée dans le domaine de la pétrochimie. Nous avons donc choisi d'étudier des mélanges de molécules appartenant à des familles d'hydrocarbures différentes telles que les alcanes linéaires ou branchés, les alcènes, les xylènes ou encore les hétéroaromatiques. L'ensemble des molécules et des propriétés de ces dernières est résumé dans le Tableau I.7.

Chapitre I. Bibliographie

Tableau I.7 : principales caractéristiques des hydrocarbures issus de la littérature et étudiés lors de nos tests de séparation⁷¹⁻⁷³

Famille	ALCANE			
Molécule	2,2-diméthylbutane	3-méthylpentane	Hexane	Octane
Abréviation	2,2-DMB	3-MP	nC6	nC8
Formule	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈
Point d'ébullition (K)	323	337	342	399
Point de fusion (K)	175	155	178	216
Diamètre cinétique (Å)	6,2	5,0	4,3	-
Moment dipolaire (D)	-	-	-	-

Famille	XYLENE			
Molécule	Para-xylène	Méta-xylène	Ortho-xylène	Ethylbenzène
Abréviation	PX	MX	OX	EB
Formule	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Point d'ébullition (K)	411	412	417	409
Point de fusion (K)	286	225	249	178
Diamètre cinétique (Å)	6,7	7,1	7,4	6,7
Moment dipolaire (D)	0	0,36 (liquide)	0,62 (gaz)	0,58 (gaz)

Famille	Alcène	HETEROAROMATIQUES	
Molécule	1-Octène	Thiophène	Pyridine
Abréviation	C ₈	THIO	PYR
Formule	C ₈ H ₁₆	C ₄ H ₄ S	C ₅ H ₅ N
Point d'ébullition (K)	394	357	388
Point de fusion (K)	171	235	232
Diamètre cinétique (Å)	-	-	-
Moment dipolaire (D)	0,34	-	-

Références bibliographiques

1. Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K., “Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications”, *Academic Press* (1998).
2. Ruthven D. M., “Principles of adsorption and adsorption processes”, *John Wiley and Sons* (1984).
3. Simonot-Grange M. H., “Les matériaux micro et mésoporeux – caractérisation”, 181-221, *EDP Sciences* (2004).
4. Lennard-Jones J. E., “The equation of state of gases and critical phenomena”, *Physica* 4, 941-956 (1937).
5. De Boer J. H., “Advances in Catalysis”, 17-161 *Academic Press* (1956).
6. Drain L. E., Morrison J., A. “Thermodynamic properties of nitrogen and oxygen adsorbed on rutile”, *Transactions of the Faraday Society*, 49, 654-673 (1953).
7. Cottier V., Bellat J. P., SimonotGrange M. H., Methivier A., “Adsorption of p-xylene/m-xylene gas mixtures on BaY and NaY zeolites : Coadsorption equilibria and selectivities”, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 4798-4802 (1997).
8. Holcombe T. C., “Total isomerization process”, *United States Patent 4210771* (1980).
9. Padin J., Rege S. U., Yang R. T., Cheng L. S., “Molecular sieve sorbents for kinetic separation of propane/propylene”, *Chemical Engineering Science*, 55, 4525-4535 (2000).
10. Ma S., Zhou H. C., “A Metal-Organic Framework with entatic metal centers exhibiting high gas adsorption affinity”, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 11734-11735 (2006).
11. Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage”, *Science*, 295, 469-472 (2002).
12. Bordiga S., Regli L., Bonino F., Groppo E., Lamberti C., Xiao B., Wheatley P.S., Morris R.E., Zecchina A, “Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 2676-2685 (2007).

13. Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. A., “Chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ”, *Science*, 283, 1148-1150 (1999).
14. Dietzel P. D. C., Panella B., Hirscher M., Blom R., Fjellvag H., “Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework”, *Chemical Communications*, 959-961 (2006).
15. Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO_2 capture”, *Science*, 319, 939-943 (2008).
16. Banerjee R., Furukawa H., Britt D., Knobler C., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “Control of Pore Size and Functionality in Isorecticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 3875 (2009).
17. Hayashi H., Cote A. P., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O. M., “Zeolite a imidazolate frameworks”, *Nature Materials*, 6, 501-506 (2007).
18. Park K.S., Ni Z., Cote A.P., Choi J.Y., Huang R.D., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 10186-10191 (2006).
19. Wang B., Cote A. P., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O. M. “Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs”, *Nature*, 453, 207 (2008).
20. Liu Y. L., Kravtsov V. C., Larsen R., Eddaoudi M, “Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities”, *Chemical Communications*, 1488-1490 (2006).
21. Kiselev A. V, “Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces”, *Discussions of the Faraday Society*, 40, 205-218 (1965).
22. Serre C., Millange F., Thouvenot C., Noguès M., Marsolier G., Louër D, Férey G., “Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids:

- MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ ”, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 13519-13526 (2002).
23. Barthelet K., Marrot J., Riou D., Férey G., “A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics”, *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 281-284 (2002).
24. Bourrelly S., Llewellyn P., Serre C., Millange F, Loiseau T, Férey G., “Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47”, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 13519-13521 (2005).
25. Loiseau T., Serre C., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Férey G., “A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration”, *Chemistry - A European Journal*, 10, 1373-1382 (2004).
26. Chaplais G., Simon-Masseron A., Porcher F., Lecomte C., Bazer-Bachi D., Bats N., Patarin J., “IM-19: a new flexible microporous gallium based-MOF framework with pressure- and temperature-dependent openings”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 5241-5245 (2009).
27. Xu G., Zhang X., Guo P., Pan C., Zhang H., Wang C, “ Mn^{II} -based MIL-53 Analogues: Synthesis Using Neutral Bridging μ_2 -Ligands and Application in Liquid-Phase Adsorption and Separation of C6–C8”, *Aromatics Journal of the American Chemical Society*, 132, 3656-3657 (2010).
28. Ahnfeldt T., Gunzelmann D., Loiseau T., Hirsemann D., Senker J., Férey G., Stock N., “Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology”, *Inorganic chemistry*, 48, 3057-3064 (2009).
29. Anokhina E. V., Vougo-Zanda M., Wang X. & Jacobson A. J., “ $\text{In}(\text{OH})\text{BDC}.0.75\text{BDCH}_2$ (BDC = Benzenedicarboxylate), a Hybrid Inorganic–Organic Vernier Structure”, *Journal of the American Chemical Society*, 127 15000-15001, (2005).
30. Lamia N., Jorge M., Granato M.A., Meida Paz F.A., Chevreau H., Rodrigues A.E., “Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal-organic framework: Molecular simulation and experiment”, *Chemical Engineering Science*, 64, 3246-3259 (2009).

31. Hartmann M., Kunz S., Himsl D., Tangermann O., Ernst S., Wagener A., “Adsorptive separation of isobutene and isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ”, *Langmuir*, 24, 8634-8642 (2008).
32. Fairen-Jimenez D., Seaton N. A., Duren T., “Unusual Adsorption Behavior on Metal-Organic Frameworks”, *Langmuir*, 26, 14694-14699, (2010).
33. Pan L., Olson D. H., Ciemmolonski L. R., Heddy R., Li J., “Separation of hydrocarbons with a microporous metal-organic framework”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 45, 616-619 (2006).
34. Li K., Olson D.H., Seidel J., Emge T.J., Gong H., Zeng H., Li J., “Zeolitic Imidazolate Frameworks for Kinetic Separation of Propane and Propene”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 10368-10369 (2009).
35. Alaerts L., Maes M., van der Veen M. A., Jacobs P. A., De Vos D. E., “Metal-organic frameworks as high-potential adsorbents for liquid-phase separations of olefins, alkylnaphthalenes and dichlorobenzenes”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 2903-2911 (2009).
36. Maes M., Alaerts L, Vermoortele F., Ameloot R., Couck S., Finsy V., Denayer J.F.M., De Vos D E., “Separation of C5-Hydrocarbons on Microporous Materials: Complementary Performance of MOFs and Zeolites”, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 2284-2292 (2010).
37. Achmann S., Hagen G., Hämmerle M., Malkowsky I. M., Kiener C., Moos R., “Sulfur Removal from Low-Sulfur Gasoline and Diesel Fuel by Metal-Organic Frameworks” *Chemical Engineering & Technology*, 33, 275-280 (2010).
38. Bonino F., Chavan S., Vitillo J.G., Groppo E., Agostini G., Lamberti C., Dietzel P.D.C., Prestipino C., Bordiga S, “Local structure of CPO-27-Ni metallorganic framework upon dehydration and coordination of NO”, *Chemistry of Materials*, 20, 4957-4968 (2008).
39. Dietzel P. D. C., Morita Y., Blom, R., Fjellvag H., “An in situ high-temperature single-crystal investigation of a dehydrated metal-organic framework compound and field-induced magnetization of one-dimensional metal-oxygen chains”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 6354-6358 (2005).

40. Dietzel P. D. C., Blom R., Fjellvag H., "Base-induced formation of two magnesium metal-organic framework compounds with a bifunctional tetratopic ligand", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 3624-3632 (2008).
41. Rosi N.L., Kim J., Eddaoudi M., Chen B., O'Keeffe M., Yaghi O.M., "Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 1504-1518 (2005).
42. Dietzel P. D. C., Johnsen R. E., Blom R., Fjellvag H., "Structural changes and coordinatively unsaturated metal atoms on dehydration of honeycomb analogous microporous metal-organic frameworks", *Chemistry-A European Journal*, 14, 2389-2397 (2008).
43. Yazaydin A.O., Snurr R.Q., Park T.H., Koh K., Liu J., Levan M.D., Benin A.I., Jakubczak P., Lanuza M., Galloway D. B., Low J.J., Willis R.R., "Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 18198-18199 (2009).
44. Caskey S. R., Wong-Foy A. G., Matzger A. J., "Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 10870 (2008).
45. Wu H., Zhou W., Yildirim T., "High-Capacity Methane Storage in Metal-Organic Frameworks $M_2(dhpt)$: The Important Role of Open Metal Sites", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 4995-5000 (2009).
46. Zhou W., Wu H., Yildirim T., "Enhanced H₂ Adsorption in Isostructural Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 15268 (2008).
47. Deng H.X., Doonan C.J., Furukawa H., Ferreira R.B., Towne J., Knobler C.B., Wang B., Yaghi O.M., "Multiple Functional Groups of Varying Ratios in Metal-Organic Frameworks", *Science*, 327, 846-850 (2010).
48. Couck S., Denayer J.F.M., Baron G.V., Remy T., Gascon J., Kapteijn F., "An Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 6326 (2009).

49. Alaerts L., Kirschhock C.E.A., Maes M., Van der Veen M.A., Finsy V., Depla A., Martens J.A., Baron G.V., Jacobs P.A., Denayer J.E.M., De Vos D.E., “Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium(IV) terephthalate MIL-47”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, 4293-4297 (2007).
50. Finsy V., Verelst H., Alaerts L., De Vos D., Jacobs P.A., Baron G.V., Denayer J.F.M., “Pore-filling-dependent selectivity effects in the vapor-phase separation of xylene isomers on the metal-organic framework MIL-47”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 7110-7118 (2008).
51. Alaerts L., Maes M., Giebeler L., Jacobs P.A., Martens J.A., Denayer J.F.M., Kirschhock C.E.A., De Vos D.E., “Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 14170-14178 (2008).
52. Nicolau M.P.M., Barcia P. S.; Gallegos J.M., Silva J.A.C., Rodrigues A. E., Chen B., “Single- and Multicomponent Vapor-Phase Adsorption of Xylene Isomers and Ethylbenzene in a Microporous Metal-Organic Framework”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 13173-13179 (2009).
53. Gu Z. Y., Yan X. P., “Metal-Organic Framework MIL-101 for High-Resolution Gas-Chromatographic Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 1477-1480 (2010).
54. Gu Z. Y., Jiang D. Q., Wang H. F., Cui X. Y., Yan X. P., “Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene on Two Zn-Terephthalate Metal-Organic Frameworks”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 311-316 (2009).
55. Chen B.L., Liang C.D., Yang J., Contreras D.S., Clancy Y.L., Lobkovsky E.B., Yaghi O.M., Dai S., “A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes”, *Angewandte Chemie-International Edition* 45, 1390-1393 (2006).
56. Jiang J. W., Sandler S. I., “Monte Carlo simulation for the adsorption and separation of linear and branched alkanes in IRMOF-1”, *Langmuir*, 22, 5702-5707 (2006).

57. Zhang, L., Wang, Q., Wu, T., Liu, Y. C., “Understanding adsorption and interactions of alkane isomer mixtures in isorecticular metal-organic frameworks”, *Chemistry-A European Journal*, 13, 6387-6396 (2007).
58. Barcia P. S., Zapata F., Silva J. A. C., Rodrigues A. E., Chen B., “Kinetic Separation of Hexane Isomers by Fixed-Bed Adsorption with a Microporous Metal-Organic Framework”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 6101-6103 (2007).
59. Dubbeldam D., Galvin C. J., Walton K. S., Ellis D. E., Snurr, R. Q., “Separation and molecular-level segregation of complex alkane mixtures in metal-organic frameworks”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 10884-10885 (2008).
60. Luebbers M. T., Wu T., Shen L., Masel R. I., “Effects of Molecular Sieving and Electrostatic Enhancement in the Adsorption of Organic Compounds on the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8”, *Langmuir*, 26, 15625-15633 (2010).
61. Chang N., Gu Z. Y, Yan X. P., “Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanocrystal Coated Capillary for Molecular Sieving of Branched Alkanes from Linear Alkanes along with High-Resolution Chromatographic Separation of Linear Alkanes”, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 13645-13647 (2010).
62. Cychosz K. A., Wong-Foy A. G., Matzger A. J., “Enabling Cleaner Fuels: Desulfurization by Adsorption to Microporous Coordination Polymers”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 14538-14543 (2009).
63. Cychosz K. A., Wong-Foy A. G., Matzger A. J., “Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: Removal of organosulfur compounds”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 6938 (2008).
64. Liu J.C., Culp J.T., Natesakhawat S., Bockrath B.C., Zande B., Sankar S.G., Garberoglio G., Johnson J.K., “Experimental and theoretical studies of gas adsorption in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$: An effective activation procedure”, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 9305-9313 (2007).
65. Nouar F., Eckert J., Eubank J. F., Forster P., Eddaoudi M., “Zeolite-like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) as Hydrogen Storage Platform: Lithium and Magnesium Ion-Exchange and H_2 -(rho-ZMOF) Interaction Studies”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 2864-2870 (2009).

66. Daems I., Leflaive P., Méthivier A., Baron G. V., Denayer J. F. M., "Influence of Si:Al-ratio of faujasites on the adsorption of alkanes, alkenes and aromatics", *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 149-156 (2006).
67. Meier W. M., Olson D. H., Baerlocher C., "Atlas of zeolite structure types", *International Zeolite Association* (1996).
68. Li S., Tuan V. A., Noble R. D., Falconer J.L., "MTBE Adsorption on All-Silica Zeolite", *Environmental Science & Technology*, 37, 4007-4010 (2003).
69. Patarin J., Caullet P., Paillaud J., Bats N., "Process for preparing a beta zeolite". *United States Patent 7658909* 2010.
70. Silva J. A. C., Rodrigues A. E., "Sorption and Diffusion of n-Pentane in Pellets of 5A Zeolite", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 493-500 (1997).
71. Altschuller A. P., "The Dipole Moments of Hydrocarbons", *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 538-540 (1953).
72. Altshuller A. P., "Dielectric Properties of Some Alkenes", *The Journal of Physical Chemistry*, 59, 32-34 (1955).
73. Barcia P.S., Guimaraes D., Mendes P.A.P., Silva J.A.C., Guillerm V., Chevreau H., Serre C., Rodrigues A.E., "Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66", *Microporous and Mesoporous Materials*, 139, 67-73 (2011).

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II-1. Structures et caractérisations des adsorbants

L'ensemble des descriptions des structures et des caractérisations des composés, testés en séparation, est regroupé dans ce chapitre. La majorité des matériaux utilisés lors de nos tests d'adsorption est synthétisée à partir de protocoles issus de la littérature. Les protocoles de synthèse optimisés ainsi que les données cristallographiques des nouveaux composés sont donnés en annexe. Seules les descriptions des structures, le principe d'optimisation des synthèses ainsi que les caractérisations de base des matériaux sont présentés dans les paragraphes suivants.

II-1-1. HKUST-1 : Hong Kong University of Science and Technology n°1.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le HKUST-1 est un matériau constitué de dimères de cuivre reliés entre eux par les fonctions carboxylates de l'acide trimésique.¹ L'ensemble de deux atomes de cuivre connecté à quatre molécules d'acide trimésique forment ce qu'on nomme le «Paddle wheel» (Figure II.1-a). L'enchaînement d'unités de ce type dans les trois directions de l'espace conduit à une structure cubique à faces centrées (Figure II.1-b). Ce matériau dispose d'un réseau poreux tridimensionnel avec deux types de grande cage possédant des diamètres d'ouverture de 6,5 Å et des diamètres intérieurs respectivement de 10,0 Å et 12,0 Å.² A ces deux types de pore, il faut en ajouter un troisième appelé «side pocket» délimité par six dimères de cuivre. Ce type de pores possède une ouverture de 3,5 Å et un diamètre intérieur de 5,0 Å.

Le HKUST-1 possède des molécules d'eau adsorbées sur ses atomes de cuivre qui complètent la configuration octaédrique du cluster. Ces molécules d'eau peuvent être désorbées par simple chauffage ce qui permet de libérer des sites pour la physisorption d'autres molécules en créant des centres métalliques insaturés.

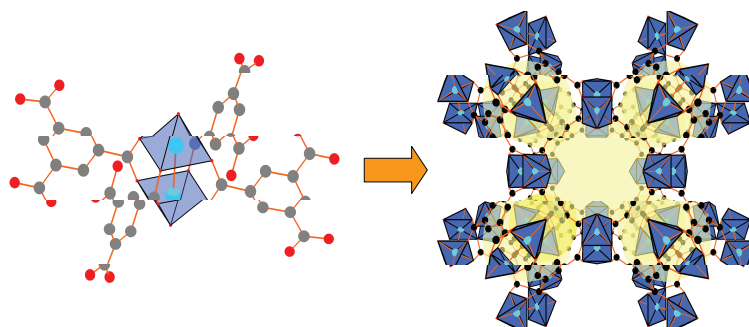


Figure II.1 : représentations schématiques a/ du «paddle wheel» et b/de la structure tridimensionnelle du HKUST-1

SYNTHESE DES MATERIAUX

De nombreuses publications traitent de la synthèse du HKUST-1.^{1,3-9} La première synthèse de ce matériau fut faite par l'équipe de Chui en 1999 en utilisant le DMF comme solvant de synthèse et en portant le mélange réactionnel à une température de 453 K en synthèse solvothermale.¹ Depuis, de nombreux auteurs ont rapporté qu'une température de synthèse de 453 K était trop élevée et favorisait la présence d'oxyde de cuivre dans le matériau. Nos synthèses ont donc été effectuées selon des protocoles optimisés de la littérature : le protocole de Krawiec, le protocole de Liu et enfin le protocole de Bordiga.⁸⁻¹⁰ Le Tableau II.1 résume les principales conditions de ces protocoles.

Tableau II.1 : conditions expérimentales des protocoles de synthèse du HKUST-1

	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (mol)*	H ₃ BTC (mol)*	Mélange de solvant	Type de synthèse	Température de synthèse (K)	Durée de synthèse (h)
Krawiec ⁸	1 (acétate de Cu)	1	DMF	reflux	nc	12
Liu ⁹	1	0,6	DMF/EtOH/H ₂ O	solvothermale	363	8
Bordiga ¹⁰	1	0,7	EtOH/H ₂ O	solvothermale	383	24

*Rapport molaire

CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

Le protocole de Krawiec ne permet pas d'obtenir le matériau attendu. Mais l'indexation du diffractogramme (Figure II.2) du composé obtenu montre que celui-ci a déjà été synthétisé (fiche ICDD n° 00-039-1963).¹¹

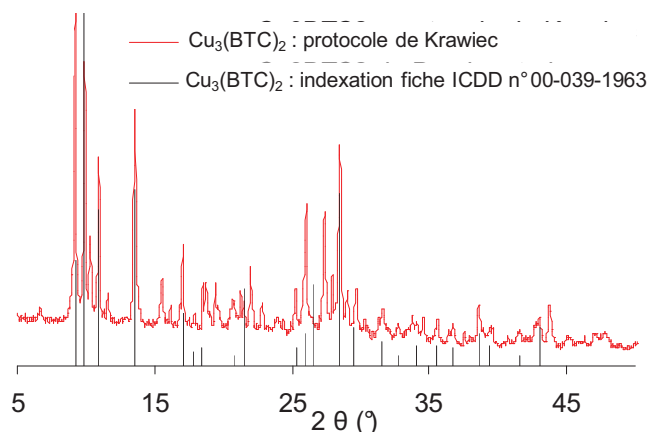


Figure II.2 : comparaison du diffractogramme expérimental obtenu lors de la synthèse du HKUST-1 par le protocole de Krawiec avec l'indexation du produit de la fiche ICDD n° 00-039-1963¹¹

Une analyse d'adsorption d'azote de ce matériau montre qu'il n'est pas poreux.

Les protocoles de Liu et de Bordiga permettent d'obtenir le produit attendu. La superposition des diffractogrammes des HKUST-1 issus de ces deux protocoles et du diffractogramme simulé est présentée sur la Figure II.3.

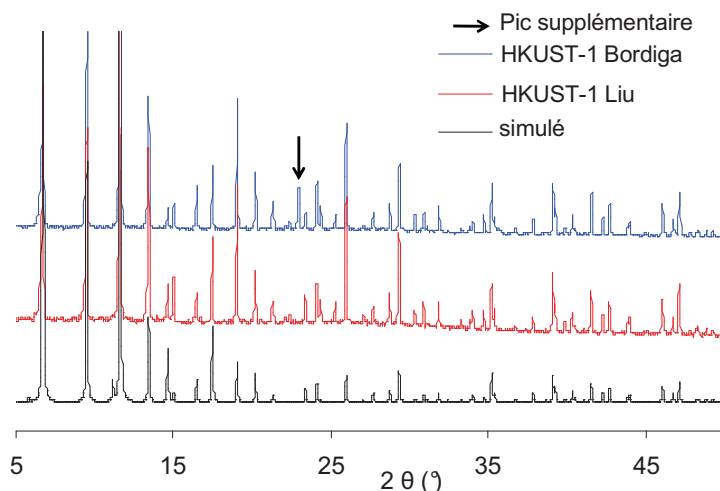


Figure II.3 : superposition des diffractogrammes des composés obtenus par le protocole de synthèse de Liu (rouge) et de Bordiga (bleu) avec le diffractogramme simulé du HKUST-1 (noir)

Le HKUST-1 obtenu par la méthode de Bordiga présente un pic supplémentaire non indexable sur son diffractogramme à 22,96°/2θ (Figure II.3). Ce dernier reste présent après activation du composé et peut donc être attribué à une impureté.

Les deux matériaux sont analysés par adsorption d'azote après une activation de 12 heures à 448 K sous vide et les résultats sont présentés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : résultats d'adsorption d'azote sur les HKUST-1 obtenus par les deux protocoles de synthèse

Protocole	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
Liu	1058	0,41
Bordiga	1842	0,74

Malgré le pic supplémentaire en DRX, le solide synthétisé par la méthode de Bordiga est plus poreux que le composé synthétisé par la méthode de Liu. Ceci peut être lié à la nature du solvant utilisé. En effet, le protocole de synthèse de Liu fait intervenir du DMF comme solvant de synthèse or cette molécule peut interagir de manière forte avec la structure du matériau. Il est donc difficile de libérer toute la porosité du matériau par simple chauffage sans détruire la structure.

Compte tenu de ces remarques, nous n'utiliserons que le protocole de synthèse de Bordiga pour obtenir le HKUST-1. L'extrapolation de cette synthèse dans une autoclave de 1 litre a pu se faire simplement en adaptant les quantités de réactifs préconisées dans la publication de *Bordiga et al.*

La stabilité thermique sous hélium du HKUST-1 synthétisé en autoclave de 1 L selon le protocole de Bordiga est évaluée par analyse thermogravimétrique (Figure II.4).

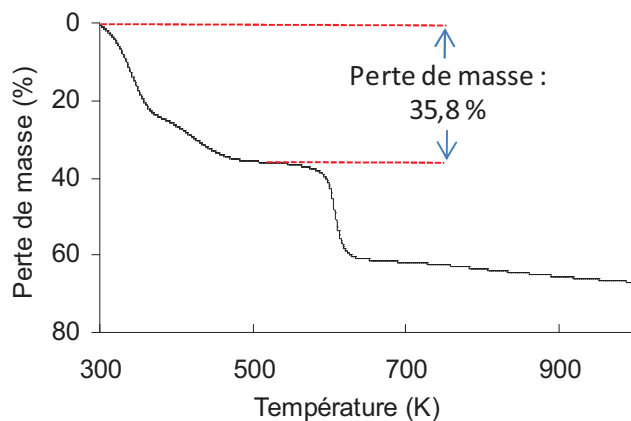


Figure II.4 : thermogramme sous hélium du HKUST-1 préparé dans un autoclave de 1 L

Cette analyse montre que le matériau est stable jusqu'à une température de 563 K et qu'il peut être considéré comme activé à partir d'une température de 463 K. A cette température, une perte de masse de 35,8 % due au départ des molécules de solvant (éthanol et H₂O) des pores du composé est enregistrée.

II-1-2. CPO-27 : Coordination Polymer of Oslo n° 27

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La synthèse de ce MOF a été réalisée par deux groupes différents : *Dietzel et al.* (CPO-27) et *Yaghi et al.* (MOF-74).^{12,13} Bien qu'il s'agisse de la même structure après activation, il existe quelques différences entre les deux solides bruts de synthèse :

✓ le MOF-74 est synthétisé à partir de zinc comme entité inorganique et d'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique (dhtp) comme ligand organique. Le solvant de synthèse utilisé est le diméthylformamide (DMF).

✓ le CPO-27 est synthétisé à partir de zinc comme entité inorganique et d'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique comme ligand organique. Le solvant de synthèse utilisé est un mélange d'eau et de tétrahydrofurane (THF).

De nombreuses publications sur cette structure ont montré qu'il était possible d'obtenir le CPO-27 en utilisant différents cations métalliques : Zn, Ni, Co, Mn et Mg.¹⁴⁻¹⁷

Le CPO-27 est constitué d'assemblage de cations métalliques reliés entre eux par de l'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique et la formule résultante de cet arrangement est $M_2(dhtp)$ (avec $M = Zn, Co, Ni, Mn$ ou Mg). La structure résultante présente une porosité unidimensionnelle (canaux) présentant une ouverture de pore de 11 Å de forme hexagonale (Figure II.5). Dans le CPO-27, les cations métalliques sont liés à six atomes d'oxygène dans une coordination octaédrique (un des six atomes d'oxygène correspond à une molécule d'eau physisorbée). Le cation métallique se trouve au centre du plan carré de l'octaèdre et une chauffe permet de désorber les molécules d'eau physisorbée afin d'obtenir des centres métalliques insaturés de la même manière que pour le HKUST-1.

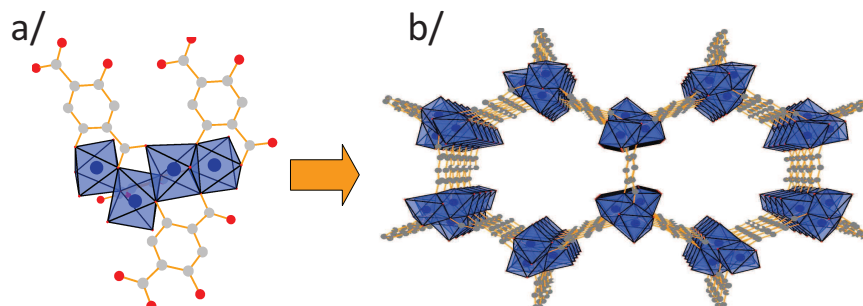


Figure II.5 : représentations schématiques a/ de la connexion des clusters métalliques avec les ligands et b/ de la structure du CPO-27

SYNTHESE DES MATERIAUX

La synthèse du CPO-27 à base de nickel a pu être effectuée sans problème en suivant le protocole décrit dans la publication de *Dietzel et al.*¹² L'extrapolation de cette synthèse dans une autoclave de 1 litre a pu se faire sans problème en adaptant les quantités de réactifs au volume du réacteur.

Ce même protocole utilisant le THF comme solvant permet également d'obtenir la même structure avec les cations suivants : Zn, Co et Mg. Mais dans le cas de ces synthèses, les produits finaux ne présentent qu'une faible porosité (inférieure à 200 m²/g). Il est probable que ces cations soient moins réactifs que le nickel vis-à-vis de l'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique et par conséquent, que le ligand organique qui n'a pas réagi bloque l'accès à la porosité. Pour contourner ce problème, nous avons synthétisé les isomorphes du MOF-74 à base de cobalt et magnésium ainsi que le MOF-74 à base de zinc en utilisant le protocole de synthèse publié par Yaghi.¹⁸ Le DMF utilisé dans ce protocole permet de mieux dissoudre le ligand organique et permet ainsi d'éviter que ce dernier obstrue les pores. En revanche, le DMF étant très polaire et présentant un point d'ébullition élevé ($T_{eb} = 426$ K), il est difficile de l'éliminer des pores. Il est donc nécessaire d'effectuer un échange chimique du DMF par un autre solvant plus volatil tel que le méthanol ($T_{eb} = 338$ K) ou l'acétonitrile ($T_{eb} = 355$ K). Pour cela, le matériau synthétisé dans du DMF est immergé dans du méthanol et est chauffé pendant deux semaines à 343 K (le méthanol ou l'acétonitrile est changé tous les jours pendant cette période). Au final, l'ensemble des synthèses a pu être adapté à l'échelle d'une autoclave de 1 litre, voire de 2 litres dans le cas de l'isomorphe à base de cobalt du MOF-74.

CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

L'ensemble de nos structures a été analysé par diffraction de rayons X, analyse thermogravimétrique et enfin adsorption d'azote.

Les synthèses des produits effectuées en utilisant du DMF (MOF-74 : Co, Zn et Mg) et THF (CPO-27-Ni) permettent d'obtenir les produits attendus. La pureté de ces produits est confirmée par diffraction de rayons X où aucun pic supplémentaire par rapport au diagramme simulé n'est observé (Figure II.6).

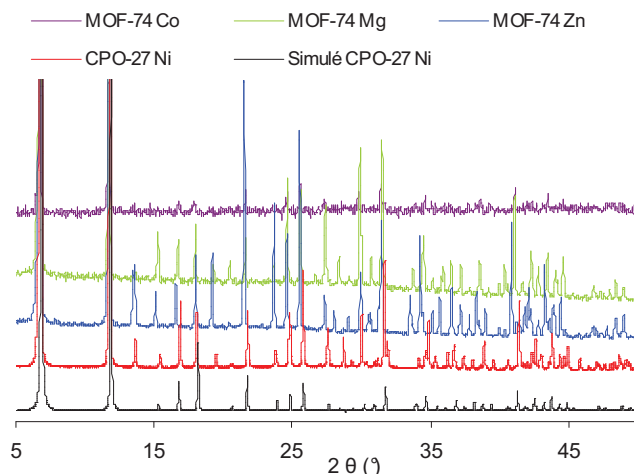


Figure II.6 : superposition des différents diffractogrammes des isomorphes de CPO-27/MOF-74 avec le diffractogramme simulé du CPO-Ni

La stabilité thermique des matériaux est évaluée par analyse thermogravimétrique sous hélium (Figure II.7).

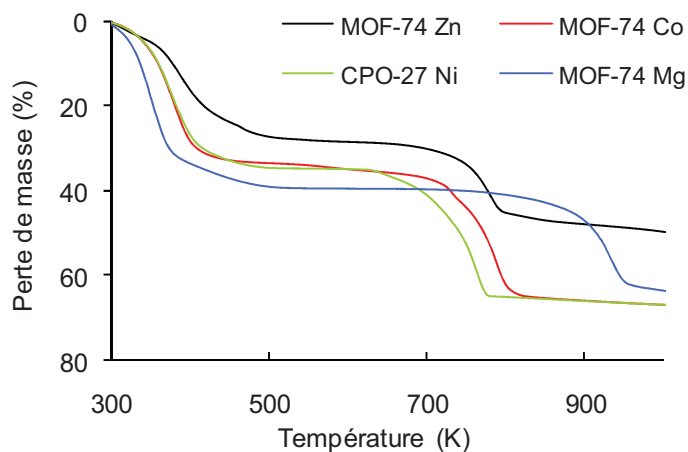


Figure II.7 : thermogrammes sous hélium des différents isomorphes du CPO-27/MOF-74

Les structures synthétisées semblent stables jusqu'à la température de 633 K sous atmosphère inerte (Tableau II.3).

Tableau II.3 : résultats des analyses thermogravimétriques des différents isomorphes du CPO-27/MOF-74

	Température d'évacuation du solvant (K)	Pourcentage de perte de masse à l'activation (%)	Température maximum de stabilité de la structure sous He (K)
CPO-27 Ni	458	34,8	633
MOF-74 Zn	503	28,4	678
MOF-74 Co	458	34,8	673
MOF-74 Mg	530	39,3	788

Après échange du DMF par du méthanol et une activation de 12h à 503 K, la porosité de nos échantillons est évaluée par adsorption d'azote à 77 K. Les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux des différents isomorphes du CPO-27/MOF-74 sont regroupées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : résultats d'adsorption d'azote sur les différents CPO-27/MOF-74

	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
CPO-27 Ni	1423	0,54
MOF-74 Zn	987	0,38
MOF-74 Co	1291	0,51
MOF-74 Mg	946	0,35

A l'exception du MOF-74 Mg, les valeurs de surfaces spécifiques et de volume poreux sont similaires aux valeurs rencontrées dans la littérature. On suppose que la faible surface spécifique du MOF-74 Mg est due à une moins bonne cristallisation du composé.

II-1-3. RHO-ZMOF : Zeolite like Metal-Organic Frameworks

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le RHO-ZMOF est un matériau constitué d'entités inorganiques d'indium connectées par des ligands d'acide 4,5-dicarboximidazolique. L'angle In-Im-In formé par le ligand organique appartenant à la famille des imidazoles est similaire à l'angle de 145° des liaisons Si-O-Si des zéolithes (Figure II.8).

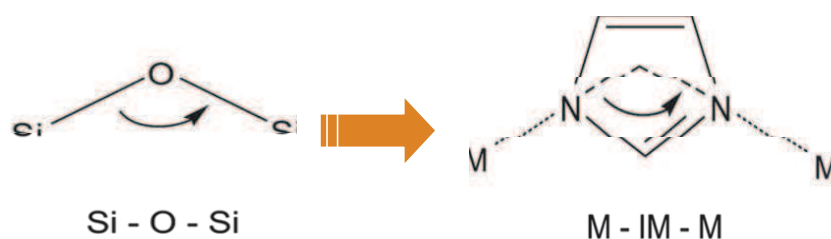


Figure II.8 : similarité des angles Si-O-Si et M-Im-M (M représente le cation métallique du MOF)

La structure hybride résultante possède donc une topologie zéolithique de type **RHO** de formule chimique : $(\text{DMA}^+)_{48}|\text{In}_{48}(\text{ImDC})_{96}$ (Figure II.9). De plus, les fonctions carboxylates des ligands sont déprotonées ce qui donne un MOF possédant une structure anionique dont la charge doit être compensée par l'ajout d'un cation métallique ou organique dans la porosité du matériau. Le matériau final possède une ouverture de cage de 9 Å et un diamètre intérieur de

18,2 Å.¹⁹ Mais, il faut garder à l'esprit que ce diamètre intérieur de 18 Å annoncé par l'auteur est théorique et ne tient pas compte de la présence du cation de compensation dans les pores.

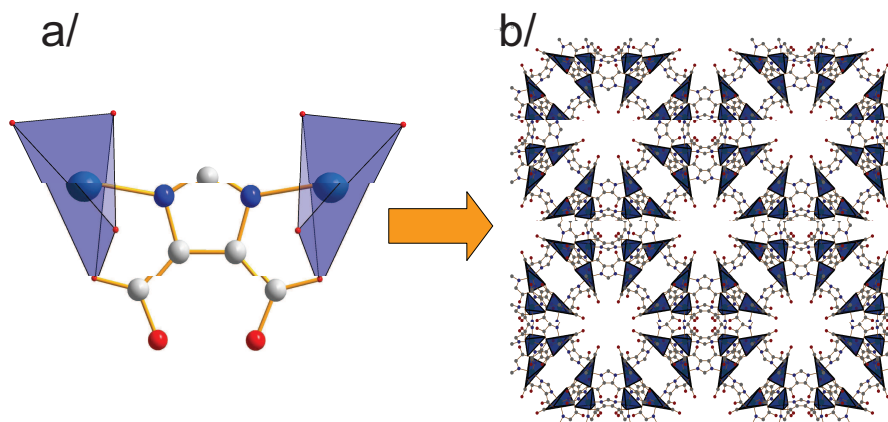


Figure II.9 : représentations schématiques a/ de l'environnement du ligand organique et b/ de la structure du RHO-ZMOF

SYNTHESE DU MATERIAU

Eddaoudi et al. présentent deux protocoles de synthèse différents : le premier utilisant un structurant le HPP (1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine) et le deuxième sans HPP (le solvant servant de structurant). Le premier mode de synthèse permet d'obtenir le composé attendu mais la synthèse est peu reproductible. Par ailleurs, le rendement ne permet d'obtenir que quelques milligrammes de produit et le composé final est difficilement activable car le structurant très volumineux ne peut pas être évacué des pores. Le second mode opératoire décrit par l'auteur permet d'obtenir le bon composé mais en faible quantité et mal cristallisé. Dans ce protocole, c'est le DMF qui sert de structurant. Lors de la synthèse, le DMF se dégrade en DMA^+ (ion diméthylammonium) qui servira également de cation de compensation à la structure. La synthèse est réalisée grâce à un chauffage du mélange réactionnel avec une rampe de température de 1 K/min jusqu'à 393 K (plateau à 393K pendant 3 jours) et la descente en température se fait selon la même rampe.

Nous avons cherché à optimiser ce protocole de synthèse pour obtenir un matériau mieux cristallisé et en plus grande quantité. Les réactifs sont alors dissous dans un mélange de solvant DMF/DEF (50/50) et le mélange est porté à une température de 423 K sans aucune rampe de température. Ce nouveau protocole de synthèse permet d'obtenir le composé attendu à l'échelle d'un autoclave de 1 litre, soit plus de 25 grammes de produit très bien cristallisé. Il est possible que cette plus haute température favorise la dégradation du DMF en DMA^+ . Bien que l'auteur explique qu'il est possible d'échanger le cation organique DMA^+ par des cations

inorganiques tels que le sodium ou le magnésium, nous utiliserons dans notre étude le RHO-ZMOF brut de synthèse, c'est-à-dire avec le cation organique DMA⁺ dans les pores. La faible stabilité du produit (383 K) ne permet pas l'activation du composé par chauffage. Il est nécessaire d'extraire le DMF par lavage avec de l'acétonitrile à 373 K en autoclave pendant 5 jours.

CARACTERISATIONS DU MATERIAU

Le RHO-ZMOF synthétisé selon notre protocole de synthèse est caractérisé par diffraction de rayons X, thermogravimétrie et adsorption d'azote.

Le diffractogramme du RHO-ZMOF présenté sur la Figure II.10 montre qu'il est similaire au diffractogramme simulé.

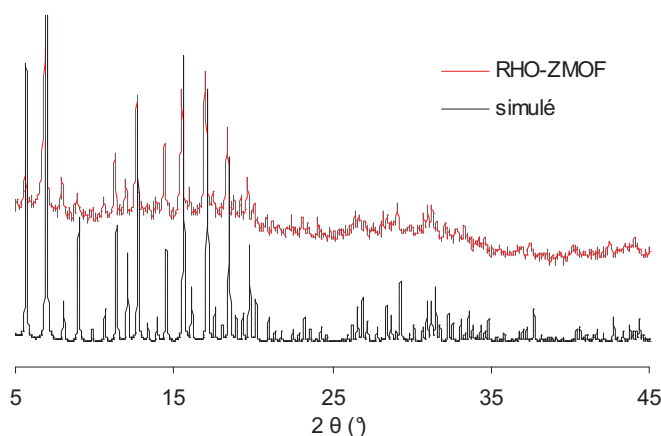


Figure II.10 : diffractogrammes expérimental et simulé du RHO-ZMOF

L'analyse thermogravimétrique présentée sur la Figure II.11 montre que le matériau est peu stable.

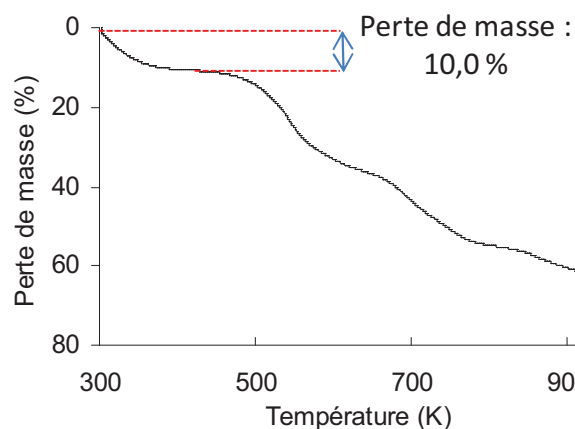


Figure II.11 : thermogramme du RHO-ZMOF enregistré sous hélium

Le thermogramme présente un changement de courbure à 383 K et le plateau résultant décroît lentement (perte de masse de 10 %) jusqu'à la température de 463 K où une autre perte de masse est observée correspondant à la destruction de la structure. Lorsque le RHO-ZMOF est activé à une température supérieure à 383 K, la surface spécifique du composé diminue de façon considérable, c'est-à-dire que la structure se dégrade. La porosité de l'échantillon est évaluée par adsorption d'azote à 77 K après une activation de 12 heures à 383 K sous vide et les résultats montrent que le RHO-ZMOF brut de synthèse possède une surface BET de 563 m²/g et un volume poreux de 0,22 cm³/g. Le cation organique extracharpente (DMA⁺) n'étant pas substitué par un cation de taille plus petite, la porosité de ce matériau reste faible mais suffisante pour nos tests d'adsorption et de séparation. Il est également important de noter que le cation DMA⁺ est entouré par de l'eau (sphère de coordination). Dans le cas des zéolithes, ces molécules d'eau physisorbées sont généralement retirées mais en soumettant le matériau à une température supérieure à 573 K. Mais la faible stabilité thermique du RHO-ZMOF ne permet pas cette activation : on ne pourra donc pas déplacer ces molécules.

II-1-4. ZIF-76 : Zeolitic Imidazolate Framework n° 76

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure du ZIF-76 (Zn(Im)_{1,5}(5-cbIm)_{0,5}) a été présentée pour la première fois par le groupe de Yaghi.²⁰ Le ZIF-76 est constitué de zinc est d'un mélange d'imidazole (Im) et de 5-chlorobenzimidazole (ChbIm). De la même manière que pour le RHO-ZMOF, l'angle formé par les ligands organiques avec les atomes de zinc permet d'obtenir une structure de topologie zéolitique (LTA) neutre (Figure II.12). Par conséquent, le ZIF-76 possède deux types de cage, des cages sodalites et des cages plus grandes dont le diamètre d'ouverture théorique donné par les auteurs est de 5,4 Å. Certains atomes de chlore du 5-chlorobenzimidazole pointent vers l'intérieur de la structure et d'autres se trouvent à l'entrée du pore de la grande cage et obstruent partiellement l'accès à la cage.

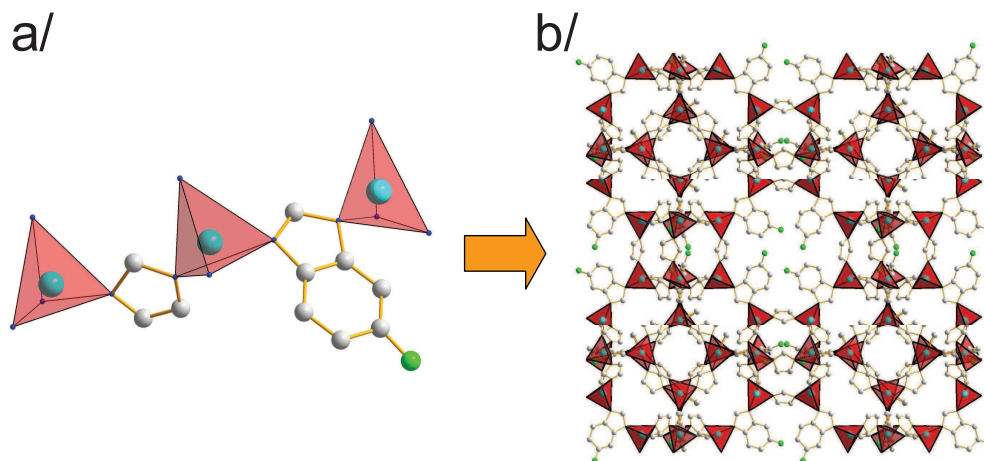


Figure II.12 : représentations schématiques a/ de l'environnement du zinc et b/ de la structure ZIF-76

SYNTHESE DU MATERIAU

Le protocole de synthèse de Yaghi est très peu détaillé, et l'application de ce mode opératoire ne permet d'obtenir le ZIF-76 qu'en faible quantité. Nous avons réussi à optimiser la synthèse en modifiant la température et le mélange de solvant. Au final, il est possible d'obtenir le composé attendu en effectuant la synthèse dans un autoclave de 1 litre avec un très bon rendement. L'augmentation de la basicité du mélange réactionnel par ajout de soude a également permis d'obtenir toute une série d'isomorphes de ce matériau. Ainsi, il a été possible de synthétiser la même structure en remplaçant le zinc par du cobalt ou encore le groupement chlore du 5-chlorobenzimidazole par un groupement méthyl, brome ou encore nitro. Tous ces matériaux présentent une grande porosité et une bonne stabilité thermique (à l'exception du ZIF-76 synthétisé avec du 5-nitrobenzimidazole qui se dégrade à l'air).

CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

Le ZIF-76 et ses différents isomorphes sont caractérisés par diffraction de rayons X, thermogravimétrie et adsorption d'azote à 77 K.

Le diffractogramme présenté sur la Figure II.13 montre que le ZIF-76 est bien obtenu quel que soit l'isomorphe considéré. Seul le matériau synthétisé avec un mélange zinc et 5-nitrobenzimidazole possède un diffractogramme de mauvaise qualité car se dernier se dégrade dès qu'il est au contact de l'air.

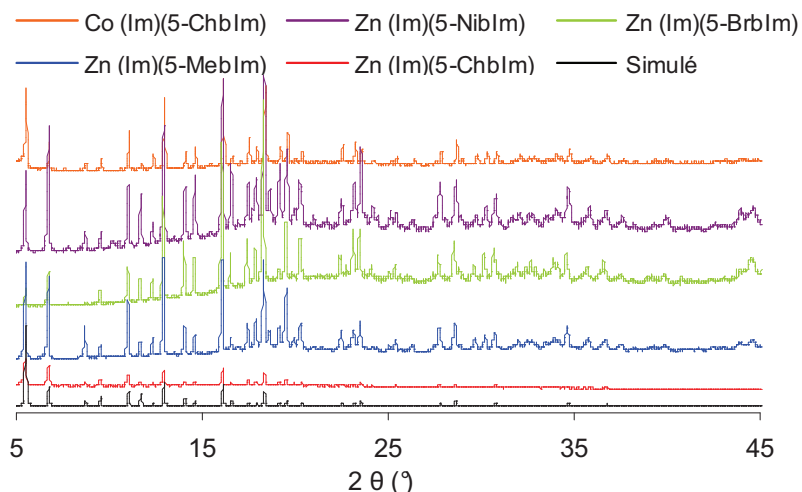


Figure II.13 : superposition des différents diffractogrammes des isomorphes de ZIF-76 avec le diffractogramme simulé du ZIF-76 Zn(Im)(5-ChblM)

La stabilité au-delà de 673 K de ces composés permet une activation facile par un simple chauffage à 523 K sous hélium (Figure II.14).

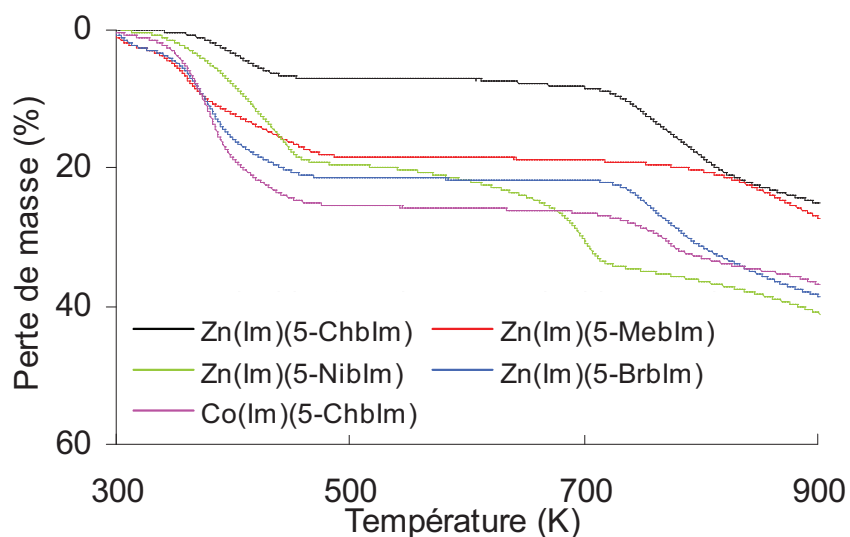


Figure II.14 : thermogrammes des différents isomorphes du ZIF-76 sous hélium

Seul le ZIF-76 à base de 5-nitrobenzimidazole ne possède pas de réel palier. Ce matériau n'étant pas stable à l'air et en température, il conviendra de l'activer en échangeant le DMF par immersion dans du méthanol à 343 K pendant deux semaines. Une fois les pores remplis par du méthanol, le composé est chauffé à 363 K sous vide pour libérer la porosité. Les résultats des analyses thermogravimétriques sont résumés dans le Tableau II.5.

Tableau II.5 : résultats des analyses thermogravimétriques des différents isomorphes du ZIF-76

	Température d'évacuation du solvant (K)	Perte de masse à l'activation (%)	Température maximum de stabilité de la structure sous He (K)
ZIF-76 : Zn(Im)(5-ChbIm)	458	7	673
ZIF-76 : Zn(Im)(5-BrbIm)	483	22	703
ZIF-76 : Zn(Im)(5-MebIm)	498	19	753
ZIF-76 : Zn(Im)(5-NibIm)	453	20	383
ZIF-76 : Co(Im)(5-ChbIm)	473	26	693

Tous les composés sont également analysés par adsorption d'azote à 77 K afin d'évaluer leurs porosités. Les surfaces spécifiques et volumes poreux des différents isomorphes du ZIF-76 sont regroupés dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : résultats d'adsorption d'azote sur les différents ZIF-76

	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
ZIF-76 : Zn(Im)(5-ChbIm)	1561	0,60
ZIF-76 : Zn(Im)(5-BrbIm)	1050	0,40
ZIF-76 : Zn(Im)(5-MebIm)	1536	0,58
ZIF-76 : Zn(Im)(5-NibIm)	1194	0,46
ZIF-76 : Co(Im)(5-ChbIm)	1097	0,42

Les composés présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés. Pour des questions de temps, seul le ZIF-76 original (Zn(Im)(ChbIm)) a été testé en séparation des hydrocarbures. Afin d'évaluer l'influence de la nature de la fonction organique sur la séparation de molécules polaires/apolaires, les quatre nouveaux isomorphes ont été testés en adsorption et séparation CO₂/CH₄ et les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur le ZIF-76 original.

II-1-5. ZIF-8 : Zeolitic Imidazolate Framework n° 8

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure du ZIF-8 (Zn(2-MeIm)₂) a été décrite pour la première fois par le groupe de Yaghi.²¹ Ce matériau est obtenu par un assemblage de 2-méthylimidazole (2-MeIm) avec des atomes de zinc. La structure résultante est neutre et présente une topologie zéolithique (SOD)

avec des cages sodalites dont l'ouverture est de 3,4 Å et le diamètre des cages de 11,6 Å (Figure II.15).

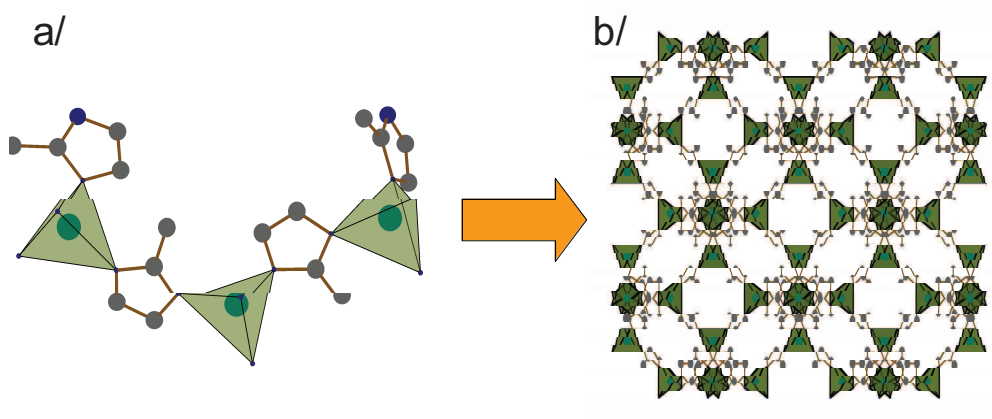


Figure II.15 : représentations schématiques a/ de l'environnement du zinc et b/ de la structure du ZIF-8

OBTENTION DU MATERIAU

Le ZIF-8 que nous avons utilisé est un échantillon commercial fabriqué par BASF et commercialisé par Aldrich sous le nom de Basolite Z1200.

CARACTERISATIONS DU MATERIAU

Le ZIF-8 commercial est caractérisé par diffraction de rayons X, thermogravimétrie et adsorption d'azote à 77 K.

Le diffractogramme présenté sur la Figure II.16 montre que le ZIF-8 est bien cristallisé.

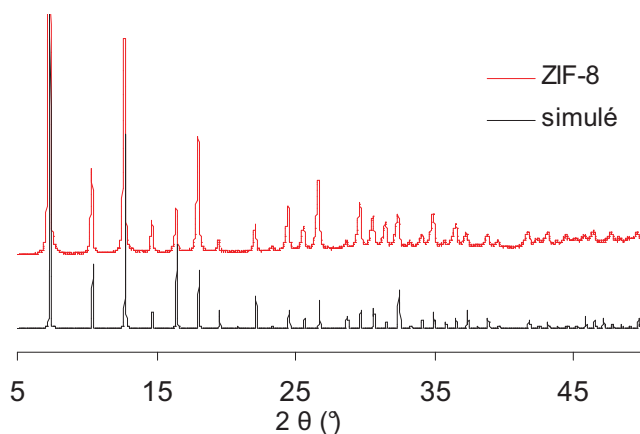


Figure II.16 : diffractogrammes expérimental et théorique du ZIF-8

L'analyse thermogravimétrique présentée sur la Figure II.17 montre que le matériau est stable jusqu'à une température de 688 K.

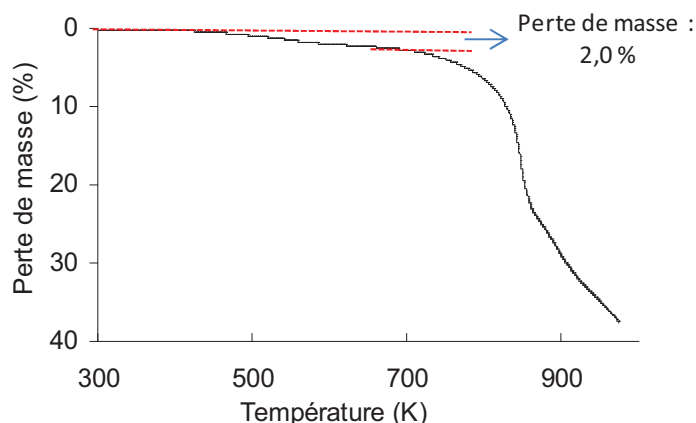


Figure II.17 : thermogramme du ZIF-8 sous hélium

Le thermogramme présente une première perte de masse d'environ 2 % pouvant être attribuée à l'évacuation de solvant résiduel, il est fort probable que le composé soit déjà activé avant sa commercialisation.

La porosité du ZIF-8 est évaluée par adsorption d'azote à 77 K après une activation de 12 h à 523 K : sa surface spécifique et son volume poreux sont respectivement de 1813 m²/g (S_{BET}) et de 0,65 cm³/g (V_p). Ces valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature (1630 m²/g et $V_p = 0.64$ cm³/g).²¹

II-1-6. IM-22 : IFP-Mulhouse n° 22

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

L'IM-22 est une nouvelle structure composée d'un mélange de deux ligands, le 5-chlorobenzimidazole et le 2-méthylimidazole coordonnés à des atomes de zinc. La structure du matériau est encore en cours de résolution à l'Université du Maine. Néanmoins, une première hypothèse où seuls les atomes de zinc et d'azote sont placés montre que l'IM-22 est un ZIF constitué de tétraèdre ZnN₄ possédant une topologie chabasite (**CHA**) (Figure II.18).

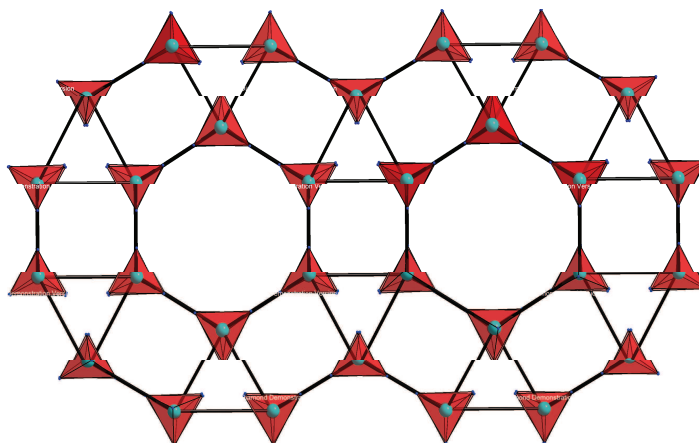


Figure II.18 : représentation de la structure de l'IM-22 présentant une topologie CHA

La position des ligands organiques n'a pas pu encore être déterminée, il n'est donc pas possible d'évaluer les diamètres d'ouverture des pores. Des analyses complémentaires sont en cours pour déterminer le ratio des deux ligands organiques afin de finir la résolution de la structure.

OBTENTION DU MATERIAU

Le matériau peut être synthétisé en mélangeant les deux ligands et la source métallique dans un mélange DMF/DEF/NaOH porté à 373 K pendant une nuit. Le produit obtenu après filtration a l'aspect d'un gel. Cet aspect a déjà été observé lors des essais d'optimisation de la synthèse du ZIF-76 et traduit l'ajout d'une trop grande quantité de base dans le mélange réactionnel. Toutefois, le gel est déposé sur un creuset de calcination et est mis à sécher à 373 K pendant 2 heures. Au final, le produit est obtenu sous forme de poudre cristalline. Le même matériau peut-être obtenu sous forme de plus gros cristaux mais avec un rendement beaucoup plus faible et un temps de synthèse d'une semaine. Pour cela, le même protocole est utilisé mais sans ajout de soude.

CARACTERISATIONS DU MATERIAU

Le matériau est analysé par diffraction de rayons X. Le diffractogramme est reporté sur la Figure II.19.

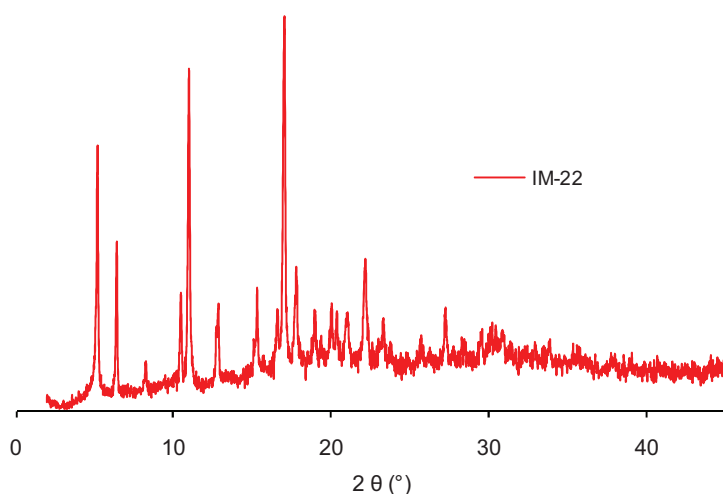


Figure II.19 : diffractogramme expérimental du solide IM-22 obtenu sous forme de poudre

La proposition d'indexation la plus vraisemblable obtenue à ce jour à l'aide du logiciel McMaille, conduit à une symétrie hexagonale avec un volume de maille d'environ 15900 \AA^3 et les paramètres de maille suivants : $a = b = 27,4468 \text{ \AA}$, $c = 24,3704 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

Afin d'évaluer sa stabilité thermique, le composé IM-22 est analysé par thermogravimétrie sous flux d'hélium (Figure II.20). Le thermogramme présente un palier (après une première perte de masse de 13,6 %) de 483 à 723 K appréciable pour l'activation du produit. La bonne tenue de la structure à haute température permettra une évacuation aisée du DMF et du DEF occlus dans les pores du matériau par une chauffe à 523 K sous flux d'hélium.

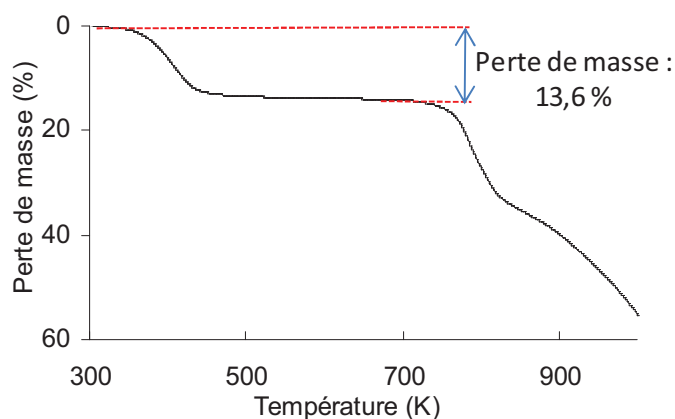


Figure II.20 : thermogramme sous hélium du composé IM-22 obtenu sous forme de poudre

Après activation par un chauffage de 12 heures à 523 K sous vide, les isothermes d'azote à 77 K des solides l'IM-22 obtenus sous forme de poudre cristalline d'une part et de cristaux d'autre part sont enregistrées (Figure II.21).

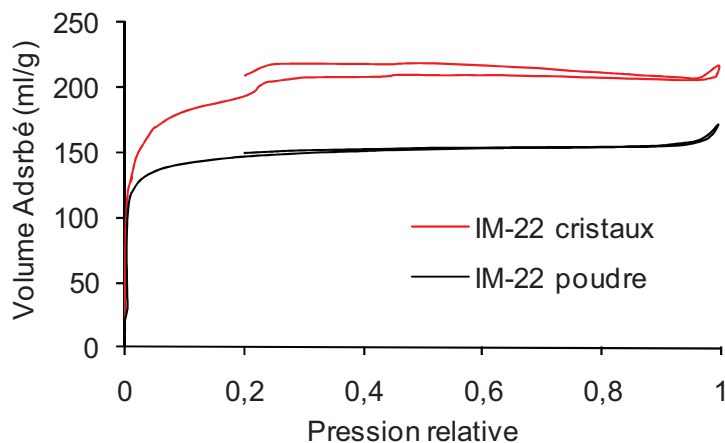


Figure II.21 : isothermes d'adsorption d'azote associées au composé IM-22 synthétisé sous forme de poudre et sous forme de cristaux

Il est surprenant de noter qu'une cassure apparaît dans l'isotherme de l'IM-22 synthétisé sous forme de cristaux pour une pression relative de 0,2 (phénomène reproductible). Une telle cassure a déjà été observée dans la littérature dans le cas de la silicalite-1 et les auteurs l'expliquent par une organisation quasi cristalline de la phase adsorbée.^{22,23} Dans notre cas, il n'est pas possible de conclure sur l'origine de cette cassure. Celle-ci peut être due soit à une densification de l'adsorbant soit à un changement dans la structure du composé.

Les résultats de surfaces spécifiques ainsi que les volumes poreux obtenus par les analyses d'adsorption d'azote sur les IM-22 sous forme poudre et de cristaux sont regroupés dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : résultats d'adsorption d'azote à 77 K sur l'IM-22

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
IM-22 poudre	578	0,24
IM-22 cristaux	737	0,33

Le composé IM-22 synthétisé sous forme de gros cristaux est plus poreux que son homologue synthétisé sous forme de poudre cristalline. Or, lors de la synthèse du composé en présence de base (NaOH), nous obtenons un gel avec une plus grande quantité d'amorphe. Cet amorphe explique peut-être la plus faible porosité mesurée. Faute de temps, il n'a pas été possible d'optimiser le ratio de NaOH à introduire dans le mélange réactionnel (comme pour le ZIF-

76) afin d'obtenir un compromis entre la cristallinité et le rendement. Par conséquent, les tests d'adsorption ont été effectués sur l'IM-22 obtenu sous forme de poudre cristalline. Le rendement de synthèse pour le composé IM-22 sous forme de gros cristaux est bien trop faible pour pouvoir en produire suffisamment pour nos tests. Mais il est probable que les performances qui seront mesurées seront sous-estimées.

II-1-7. NaY : Zéolithe de topologie faujasite

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La NaY est une zéolithe de topologie FAU (faujasite). La structure est composée d'un assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Les tétraèdres AlO_4 induisent des charges négatives dans la structure qui sont compensées par des cations sodium placés dans la porosité. La structure résultante présente de grandes cages de diamètre interne 13 Å et d'ouverture 7,4 Å. La Figure II.22 représente la structure de la NaY.^{24,25}

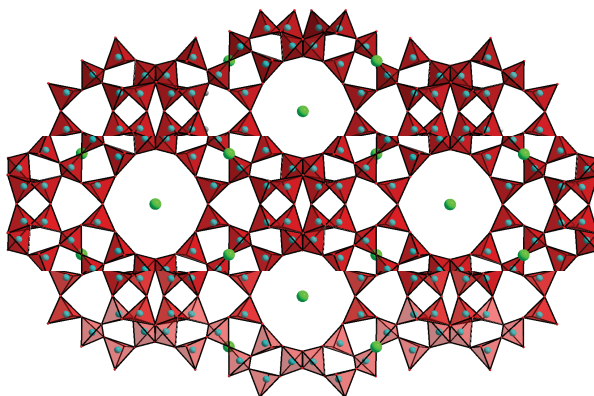


Figure II.22 : représentation schématique de la structure de la NaY

OBTENTION DU MATERIAU

L'échantillon de NaY que nous avons utilisé est commercial et est fabriqué par Zeolyst International.

CARACTERISATION DU MATERIAU

Le matériau a été caractérisé par diffraction de rayons X. La superposition du diffractogramme de poudre avec le diffractogramme simulé est présentée sur la Figure II.23. On note une bonne correspondance entre les deux diffractogrammes.

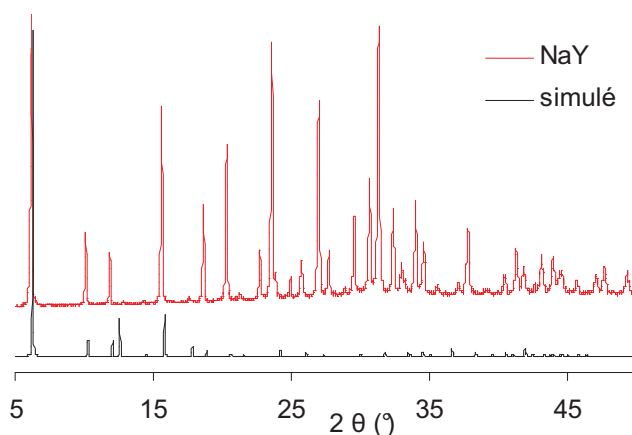


Figure II.23 : diffractogrammes expérimental et théorique de la zéolithe NaY

La quantité d'eau contenue dans la zéolithe est estimée par thermogravimétrie (Figure II.24).

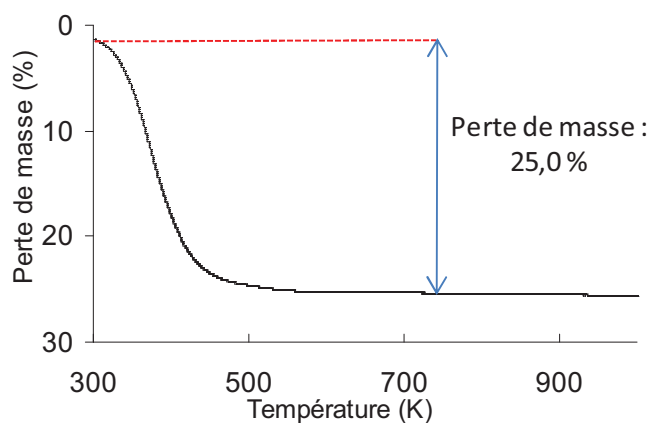


Figure II.24 : thermogramme sous hélium de la NaY

L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse de 25 % due à l'évacuation de l'eau (à 553 K) contenue dans les pores. Selon la littérature, la stabilité thermique de cette zéolithe est proche de 1153 K.²⁶

La porosité de la faujasite est évaluée par adsorption d'azote à 77 K après une activation de 12 h à 673 K et les résultats de la surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 842 \text{ m}^2/\text{g}$) et de volume poreux ($V_p = 0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$) sont proches de ceux généralement rencontrés dans la littérature.²⁷

II-1-8. Zéolithe Bêta silicique : Zéolithe de topologie BEA.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La zéolithe Bêta utilisée dans notre étude est une zéolithe de topologie **BEA** purement silicique ($\text{Si}_{64}\text{O}_{128}$). La structure est composée de tétraèdres SiO_4 et présente deux types de

canaux interconnectés possédant des diamètres d'ouverture d'environ 6,6 Å pour le plus large et 5,6 Å pour le plus étroit.^{24,28} La Figure II.25 représente la structure de la zéolithe bêta.

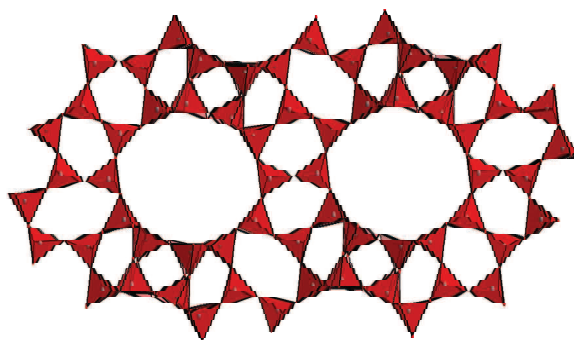


Figure II.25 : représentation schématique de la structure de la zéolithe bêta

OBTENTION DU MATERIAU

Le matériau a été synthétisé dans le cadre d'une convention IFP/UHA/CNRS par l'équipe MPC de l'ENSC Mulhouse.

CARACTERISATIONS DU MATERIAU

Le matériau a été caractérisé par diffraction de rayons X. Le diffractogramme reporté en Figure II.26 correspond à une zéolithe bêta contenant un mélange 50-50 de polytypes A et B.²⁹

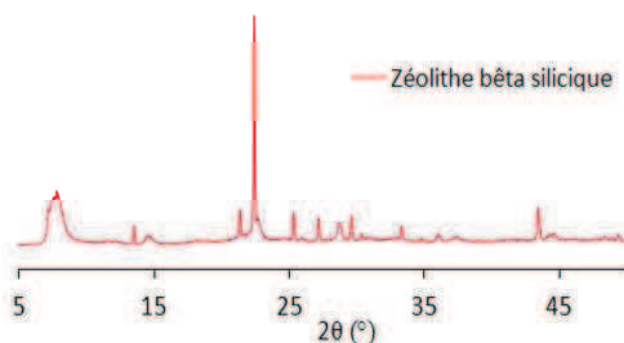


Figure II.26 : diffractogramme expérimental de la zéolithe bêta silicique

Le thermogramme de la zéolithe bêta silicique enregistré entre 300 K à 790 K ne présente pas de perte de masse significative (Figure II.27). Ceci est en accord avec l'hydrophobicité du matériau.

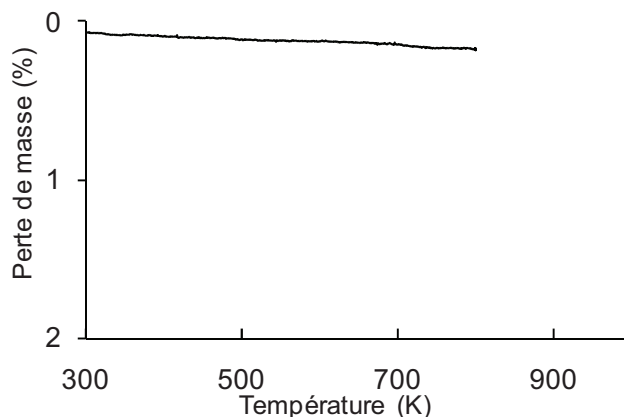


Figure II.27 : thermogramme sous hélium de la zéolithe bêta silicique

La stabilité de ce matériau ne peut pas être évaluée par simple analyse thermogravimétrique car la destruction de la structure se traduit par une recombinaison de la zéolithe en oxyde de silicium et par conséquent ne se traduit pas par une perte de masse lors de l'analyse.

La porosité de ce matériau est évaluée par adsorption d'azote à 77 K après activation du composé à 673 K pendant 12 heures sous vide. Les surfaces spécifiques calculées par la méthode BET et le volume poreux sont respectivement de 687 m²/g et de 0,26 m³/g et donc conformes à ce qu'on attend.

II-1-9. Zéolithe 5A : Zéolithe de topologie LTA

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La zéolithe 5A est une zéolithe de topologie **LTA**, de formule $\text{Ca}_5\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$ et qui est composée de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- . L'association de huit cages sodalite jointes par des SBUs de type S4R forme une supercage nommée cage α possédant un diamètre de 11,4 Å et accessible par une ouverture de 5 Å constitué de huit atomes d'oxygènes (Figure II.28). La zéolithe 5A contient comme cations de compensation des sodium (1/3) et des calcium (2/3).

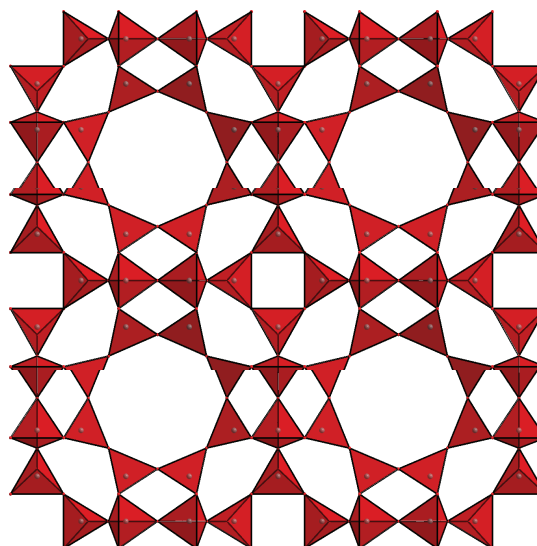


Figure II.28 : représentation de la structure de la zéolithe 5A

OBTENTION DU MATERIAU

L'échantillon de zéolithe 5A est issu d'un échantillon commercial fourni par Axens. Le matériau est déjà mis en forme sous forme d'extrudés.

CARACTERISATIONS DU MATERIAU

Le matériau a été caractérisé par diffraction des rayons X. La superposition du diffractogramme expérimental et du diffractogramme simulé est présentée sur la Figure II.29. L'analyse montre une bonne correspondance entre les positions des pics des deux diffractogrammes. Les deux pics supplémentaires pouvant être attribués à la présence du liant.

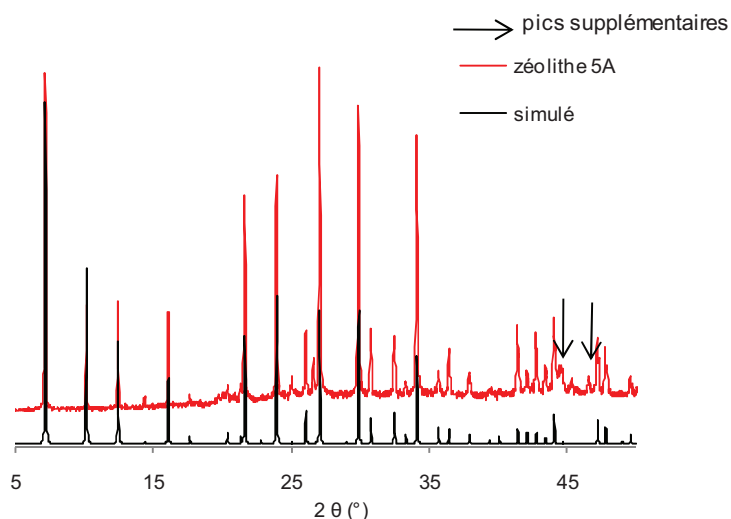


Figure II.29 : diffractogrammes expérimental et théorique de la zéolithe 5A

Le thermogramme de la zéolithe 5A est présenté sur la Figure II.30.

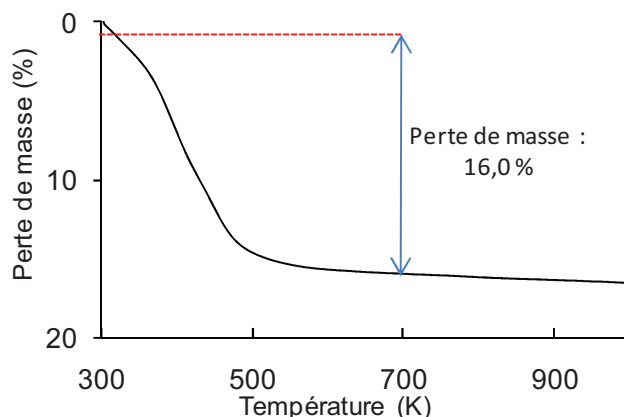


Figure II.30 : thermogramme sous hélium de la zéolithe 5A

L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse due à l'évacuation de 16 % d'eau contenu dans les pores. La porosité de la faujasite est évaluée par adsorption d'azote à 77 K après une activation de 12 h à 673 K et les résultats de la surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 650 \text{ m}^2/\text{g}$) et de volume poreux ($V_p = 0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$) sont proches de ceux généralement rencontrés dans la littérature.³⁰

II-2. Tests d'adsorption et de séparation en phase gaz et liquide

II-2-1. Préparation des colonnes et activation des composés

II-2-1-1. Mise en forme des composés

Les adsorbants sont utilisés sous forme de poudre. Les poudres peuvent être directement utilisées après activation pour les tests d'adsorption de type batch en phase liquide. Dans le cas des tests de perçage, il est nécessaire de mettre en forme les matériaux par pastillage afin de limiter les pertes de charge. Cette étape est particulièrement délicate car le pastillage peut détériorer la structure des MOFs notamment lorsqu'ils sont pastillés à sec et/ou avec une pression trop forte. En effet, pour le ZIF-76, la surface BET baisse de $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ à $589 \text{ m}^2/\text{g}$ quand la pression de pastillage à sec passe de 1 tonne à 7 tonnes.

D'après nos tests, il semblerait que l'humidification des poudres avec de l'éthanol limite la dégradation du composé pendant le pastillage. Suite à ces constatations, la mise en forme de nos adsorbants se fait selon le protocole suivant. La poudre humidifiée avec de l'éthanol est placée dans un moule en acier de 5 cm de diamètre muni d'un piston. Le moule est soumis à une force mécanique de 4 tonnes. La pastille de MOF résultante, est par la suite, séchée à 343

K pendant une heure. La pastille obtenue est ensuite cassée et tamisée pour obtenir des agrégats dont le diamètre maximum correspond à un dixième du diamètre de la colonne d'adsorption qui sera utilisée. La surface spécifique (BET) du ZIF-76 préparé selon ce mode préparatoire est de 900 m²/g.

III-2-1-2. Préparation des colonnes

Les agrégats d'adsorbant obtenus sont placés dans une colonne en inox. Les tailles de colonnes utilisées ainsi que les masses d'adsorbants introduites sont différentes en fonction des tests d'adsorption effectués (Tableau II.8).

Tableau II.8 : caractéristiques des colonnes utilisées pour les tests de perçages

	Type de perçage	Adsorbants	Taille colonne L×d (mm)	Masse approximative d'adsorbant (mg)
Phase gaz	corps purs	tous les composés	50×5	50
	mélange : ⇒ différentes familles ⇒ séparation des xylènes	CPO-27, HKUST-1, NaY, Zéolithe beta, RHO-ZMOF	50×5	350
	mélange : ⇒ différentes familles ⇒ séparation des xylènes	ZIF-8, ZIF-76, IM-22	70×7	700
	mélange : ⇒ séparation paraffines	ZIF-8, ZIF-76, IM-22, zéolithe 5A	90×10	1750
Phase liquide	mélange : ⇒ séparation des xylènes ⇒ désulfuration essences	ZIF-8, CPO-27, HKUST-1	100×7	2100

Dans le cas des corps purs, seuls 50 mg d'adsorbant sont utilisés ce qui n'est pas suffisant pour remplir complètement les colonnes de 5 cm. Dans ce cas bien précis, la colonne est complétée par de la laine de quartz.

III-2-1-3. Activation des adsorbants

Les adsorbants sont directement activés dans les dispositifs de test sous flux d'hélium. Le temps et la température d'activation dépendent de l'adsorbant : les différentes conditions appliquées sont résumées dans le Tableau II.9.

Tableau II.9 : conditions d'activation des colonnes d'adsorption

Adsorbants	Rampe de montée en température (K/min)	Température d'activation (K)	Durée du plateau d'activation (h)
HKUST-1	3	453	6
CPO-27	3	503	6
RHO-ZMOF	3	383	6
ZIF-76	3	523	6
ZIF-8	3	523	6
IM-22	3	523	6
NaY	3	673	4
Zéolithe 5A	3	673	4
Zéolithe Beta	3	673	4

La masse de produit après activation dans les colonnes est estimée grâce à la connaissance de la perte de masse en fonction de la température (cf. thermogrammes) présentées dans la partie caractérisation).

II-2-2. Adsorption et co-adsorption en phase gaz

Les tests d'adsorption et de séparation en phase gaz sont effectués à l'aide d'un banc de perçage monté et mis au point durant la thèse. L'appareil permet de travailler selon deux modes de mesures :

⇒ *en corps purs* : ce type de mesure permet d'obtenir l'isotherme d'adsorption du couple adsorbat/adsorbant considéré. Cette méthode d'analyse permet également d'obtenir des données thermodynamiques telles que la constante de Henry, la chaleur d'adsorption et la quantité adsorbée à saturation.

⇒ *en mélange* : il s'agit alors d'étudier la séparation d'un mélange au minimum binaire d'hydrocarbures. L'essai donne accès à la sélectivité et aux quantités adsorbées de chaque composé.

II-2-2-1. Étude des adsorbants en corps purs

II-2-2-1-1. Principe de l'appareillage

L'appareil (Figure II.31) peut être décomposé en deux parties qui sont le système d'alimentation et le système chromatographique.

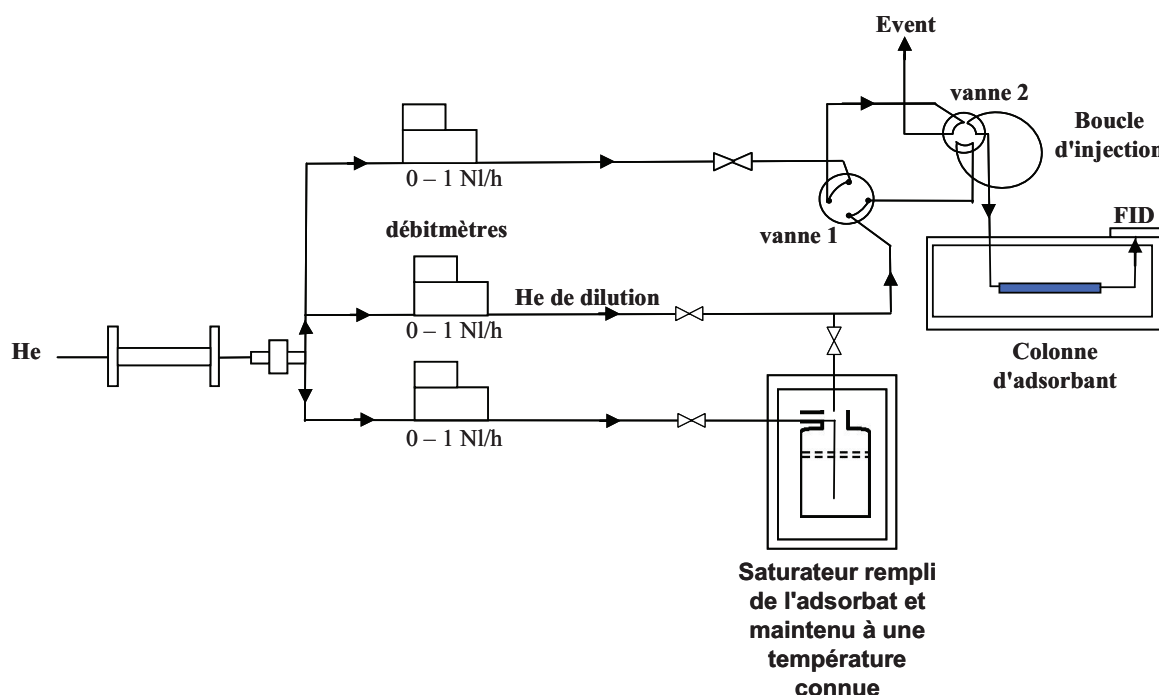


Figure II.31 : schéma de l'appareillage permettant de tracer les isothermes

⇒ *Le système d'alimentation* est composé de deux parties : l'adsorbat et le système de dilution. L'injection de l'adsorbat dans le système chromatographique se fait par saturation de l'hélium avec l'hydrocarbure à étudier via un saturateur plongé dans un cryostat. La concentration en adsorbat dans le gaz est fixée via la température du cryostat. Cette dernière peut être réglée entre 278 K et 291 K. En dessous de 278 K, la température du cryostat devient très dépendante de l'environnement extérieur (température du laboratoire, exposition au soleil...). Il n'est pas possible de travailler au delà de 291 K car la vapeur de l'adsorbat risquerait de se condenser dans les circuits de l'appareil. Il est donc difficile de tracer des isothermes d'adsorption complètes dans ces plages de température notamment pour le paraxylène qui a un point de fusion de 286,2 K limitant ainsi les variations de température du

cryostat de 287 à 291 K (soit de 609 à 781 Pa en vapeur saturante de paraxylène selon l'équation d'Antoine). Afin d'obtenir des résultats pour de plus faibles valeurs de pressions saturantes, un système de dilution a donc été rajouté afin de pouvoir diminuer la pression de vapeur saturante de l'adsorbat jusqu'à la zone linéaire de Henry.

Un système de vannes et de boucles d'injection permet de travailler en mode pulse ou en mode échelon. Dans le cas d'une injection en mode pulse, la boucle d'injection de la vanne 2 est traversée par le gaz saturé en hydrocarbure et est envoyée à l'évent alors que de l'hélium pur est envoyé dans la colonne. Lorsqu'on commute la vanne 2, le contenu de la boucle d'injection est balayé par le gaz d'hélium pur et le gaz contenu dans la boucle est injecté à travers la colonne. L'injection d'un échelon se fait de manière similaire en commutant la vanne 1. Initialement le gaz saturé en hydrocarbure est envoyé à l'évent alors que de l'hélium pur traverse la colonne. La commutation de la vanne 1 permet d'inverser le chemin des deux gaz.

⇒ **La zone d'adsorption** est un chromatographe classique où la colonne d'analyse est remplacée par une colonne en inox remplie d'adsorbant. La sortie de la colonne d'adsorption est reliée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui permet d'enregistrer le signal du perçage en continu.

II-2-2-1-2. Détermination de la pente de l'isotherme et des quantités adsorbées

Nous avons vu dans le chapitre I qu'il est possible d'obtenir l'ensemble de l'isotherme en faisant des mesure par mode pulse qui permettent d'obtenir la pente de l'isotherme et en les complétant par des mesures en mode échelon permettant d'obtenir les points pour des plus fortes pressions partielles. Dans les deux modes de fonctionnement, les calculs sont basés sur la mesure du premier moment.

⇒ **Calcul de la pente de l'isotherme avec le mode pulse** : les équations et les méthodes de calculs du premier moment et de la constante de Henry utilisées dans ce manuscrit sont présentées dans le chapitre I.

⇒ **Calcul des quantités adsorbées en mode échelon** : la pression de la vapeur saturante est donnée par l'équation de Antoine :

$$P_{\text{VAP}} = e^{\left(A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) + D \times T^E\right)} \quad \text{equ(II-1)}$$

où A, B, C, D et E sont des constantes et T la température exprimée en Kelvin.

Connaissant la pression de vapeur saturante, il est possible de calculer la fraction molaire X de l'hydrocarbure en fin de perçage qui s'écrit :

$$X = \frac{P_{\text{vap}}}{P_{\text{atm}} + \Delta P} \quad \text{equ(II-2)}$$

avec P_{atm} , la pression atmosphérique (Pa) et ΔP , la perte de charge (Pa).

Pour tracer les isothermes, il convient d'utiliser la pression moyenne de la colonne. Pour cela, il est donc nécessaire de corriger la valeur de la pression par la moitié de la perte de charge

dans la colonne :

$$P_{\text{VAP}_{\text{moy}}} = X \times \left(P_{\text{atm}} + \frac{\Delta P}{2} \right) \quad \text{equ(II-3)}$$

Le débit mesuré correspond au débit d'hélium avant saturation, le débit total correspond donc à la somme du débit d'hélium et du débit d'hydrocarbure, une fois le gaz saturé. Il est donc

possible d'écrire que $F_t = F_{\text{He}} + X \times F_t$ et donc $F_t = \frac{F_{\text{He}}}{(1-X)}$ equ(II-4)

avec F_t : le débit molaire totale (mmol/min) et F_{He} : le débit molaire d'hélium (mmol/min).

Et la quantité adsorbée Q_{ads} est donnée par :

$$Q_{\text{ads}} = \frac{\frac{X}{1-X} \times F_{\text{He}} \times \mu_1}{m_{\text{ads}}} \quad \text{equ(II-5)}$$

avec m_{ads} , la masse d'adsorbant dans la colonne (g), μ_1 , le premier moment (min) et Q_{ads} , la quantité adsorbée (mmol/g).

II-2-2-2. Étude d'un mélange binaire d'adsorbat

II-2-2-2-1. Principe et fonctionnement de l'appareillage

L'appareil permettant d'étudier les mélanges est similaire à celui utilisé en corps purs à l'exception de la sortie de la colonne contenant l'adsorbant qui n'est pas reliée au FID mais à un second chromatographe composé d'une colonne capillaire d'analyse (Figure II.32).

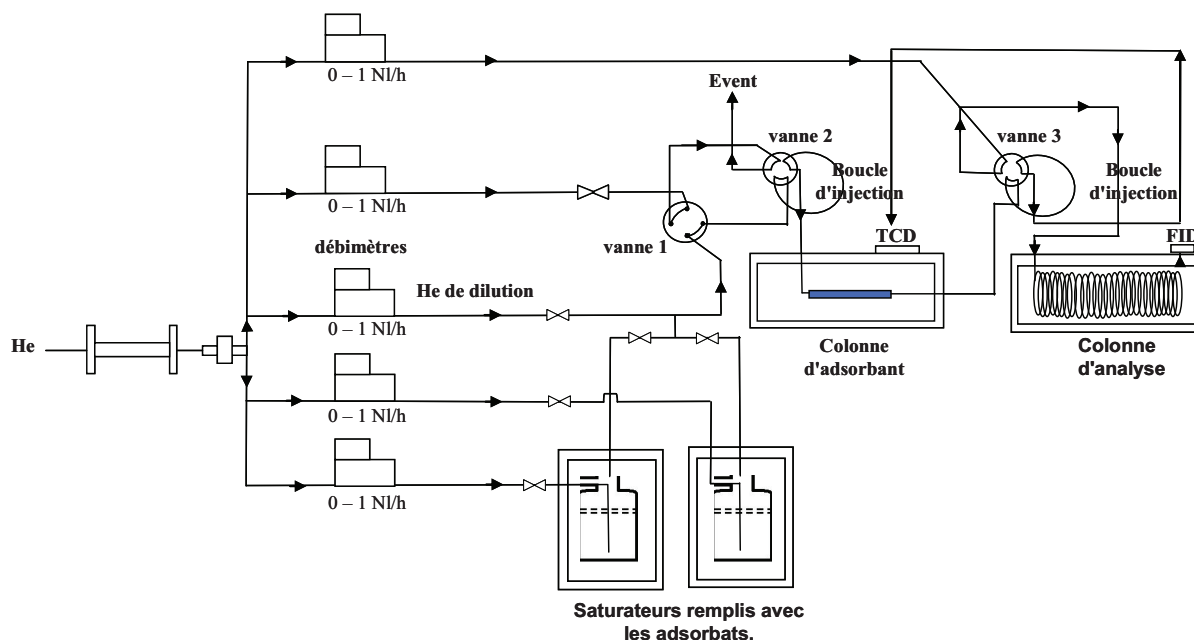


Figure II.32 : schéma du banc de perçage utilisé lors de nos tests en mélange

L'adsorbat injecté en continu est un mélange de molécules générées par le mélange des vapeurs de pression saturante générées par deux saturateurs. L'utilisation de droites d'étalonnage reliant l'aire des pics tracée par le deuxième chromatographe à la pression partielle de chaque molécule issue des saturateurs (les méthodes chromatographiques d'analyses sont présentées en annexes) permet de différencier les courbes de percées de chaque composé et donc de remonter aux quantités adsorbées de la même manière que pour les corps purs. La Figure II.33 représente les étapes du traitement du signal pour les mesures en mélange.

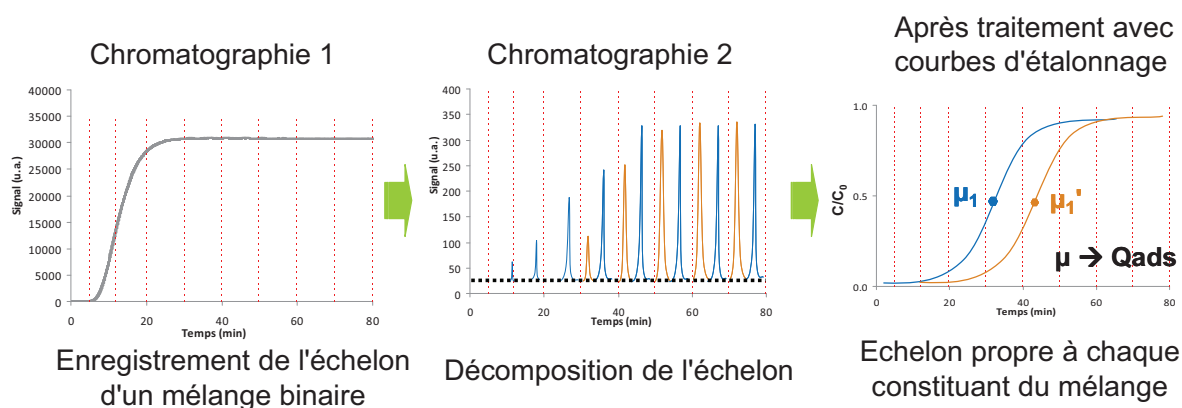


Figure II.33 : étapes du retraitement d'un perçage d'un mélange binaire en phase gaz

La sortie de la boucle d'injection est reliée à un TCD (détecteur à conductivité thermique) qui permet l'enregistrement de l'échelon représentant la somme des deux composés et la commutation de la vanne 3 d'échantillonnage laisse une trace sur le signal TCD qui permet de

remonter au temps de commutation de la vanne. Le chromatographe 2 décompose l'échelon du TCD en plusieurs pics chromatographiques. La connaissance du temps d'injection et de l'aire des pics permet de différencier les échelons de chaque molécule constituant l'adsorbat.

II-2-2-2-2. Détermination de la sélectivité et des quantités adsorbées

La détermination du premier moment se fait de la même manière que dans le cas des échelons en corps purs. Il est nécessaire de corriger le débit molaire d'hélium pour les calculs des quantités adsorbées. En effet, les débits imposés par les débitmètres massiques ne tiennent compte que du débit d'hélium avant saturation en hydrocarbures. Par conséquent, la saturation du débit d'hélium en hydrocarbures augmente le débit molaire servant dans les calculs. Cette correction est faite de la manière suivante :

⇒ ce qui est connu :

F_{1h} et F_{2h} , les débits molaires d'hélium respectivement des saturateurs 1 et 2 avant saturation en hydrocarbures ;

Y_1 et Y_2 , les fractions molaires respectives des hydrocarbures 1 et 2 lorsque les deux gaz sont mélangés : Y_1 et Y_2 sont égaux à la pression partielle de chacun des deux hydrocarbures mesurée par chromatographie divisée par la pression atmosphérique ;

⇒ ce qui est inconnu :

F_{1T} et F_{2T} , les débits molaires d'hélium saturés respectivement par les hydrocarbures 1 et 2;

X_1 et X_2 , les fractions molaires des hydrocarbures 1 et 2 avant le mélange des deux gaz.

Il est donc possible d'écrire que les débits molaires d'hélium chargé en hydrocarbures sont :

$$F_{T_1} = F_{h_1} + X_1 \times F_{T_1} \quad \text{et} \quad F_{T_2} = F_{h_2} + X_2 \times F_{T_2} \quad \text{equ(II-6)}$$

et par conséquent que

$$F_{T_1} = \frac{F_{h_1}}{1 - X_1} \quad \text{et} \quad F_{T_2} = \frac{F_{h_2}}{1 - X_2} \quad \text{equ(II-7)}$$

Alors, les fractions molaires des deux gaz après mélange valent :

$$Y_1 = X_1 \times \frac{F_{T_1}}{F_{T_1} + F_{T_2}} \quad \text{et} \quad Y_2 = X_2 \times \frac{F_{T_2}}{F_{T_1} + F_{T_2}} \quad \text{equ(II-8)}$$

Au final on trouve que :
$$X_2 = \frac{Y_1 \times (F_{h_1} + F_{h_2}) - X_1 \times (F_{h_1} + Y_1 \times F_{h_2})}{(Y_1 \times F_{h_1} - X_1 \times F_{h_1})} \quad \text{equ(II-9)}$$

et
$$X_2 = \frac{Y_2 \times (F_{h_1} + F_{h_2} - F_{h_2} \times X_1)}{(Y_2 \times F_{h_1} - X_1 \times F_{h_2} + F_{h_2})} \quad \text{equ(II-10)}$$

En écrivant $X_1 = X_2$, nous obtenons une équation du second ordre dont les termes a, b et c de la solution s'écrivent :

$$a = F_{h_1} \times F_{h_2} + Y_1 F_{h_2}^2 - Y_2 F_{h_2} F_{h_1} \quad \text{equ(II-11)}$$

$$b = Y_2 \times F_{h_1} \times F_{h_2} - Y_1 F_{h_2} F_{h_1} - 2Y_1 F_{h_2}^2 - F_{h_2} F_{h_1} \quad \text{equ(II-12)}$$

$$c = F_{h_1} \times F_{h_2} \times Y_1 + Y_1 F_{h_2}^2 \quad \text{equ(II-13)}$$

Parmi les deux solutions possibles, celle qui doit être retenue est la suivante :

$$X_1 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4 \times a \times c}}{2 \times a} \quad \text{equ(II-14)}$$

Puis, le calcul de X_2 peut se faire à l'aide de l'équation 9 ou 10.

En somme les quantités adsorbées de chaque hydrocarbure peuvent être calculées en utilisant

les équations
$$Q_{\text{ads}_1} = \frac{X_1}{1 - X_1} \times F_1 \times \mu_1 \quad \text{et} \quad Q_{\text{ads}_2} = \frac{X_2}{1 - X_2} \times F_2 \times \mu_2 \quad \text{equ(II-15)}$$

Une fois les quantités adsorbées de chaque composé en mélange déduites, il est possible de

remonter à la sélectivité d'adsorption en utilisant l'équation suivante :
$$\alpha_{1,2} = \frac{Q_{\text{ads}_1}}{Q_{\text{ads}_2}} \times \frac{X_2}{X_1} \quad \text{equ(II-16)}$$

avec $\alpha_{1,2}$ la sélectivité de 1 par rapport à 2; Q_{ads_1} et Q_{ads_2} , respectivement les quantités adsorbées de 1 et de 2 (mmol/g).

⇒ Si $\alpha_{1,2} > 1$, l'adsorption se fait en faveur du constituant 1

⇒ Si $\alpha_{1,2} < 1$, l'adsorption se fait en faveur du constituant 2

⇒ Si $\alpha_{1,2} = 1$, cela signifie que l'adsorbant n'a pas d'affinité particulière pour l'un ou l'autre des constituants : le processus d'adsorption n'est pas sélectif.

II-2-2-3. Mise au point de l'appareillage

II-2-2-3-1. Correction du premier moment

Chapitre II. Partie expérimentale

Le premier moment μ_1 doit être corrigé du temps mort qui possède deux composantes, celle liée au volume des tubings du circuit et celle liée à la différence de pertes de charge entre le circuit de gaz hélium et le circuit de gaz saturé.

Le temps dû au volume mort des lignes est estimé par un perçage sans colonne. Le premier moment utilisé lors de nos calculs est donc corrigé de la manière suivante :

$$\mu_1 = \mu_{1 \text{ perçage colonne}} - \mu_{1 \text{ perçage à vide}} \quad \text{equ(II-17)}$$

Bien que nous l'ayons pris en compte pour l'ensemble de nos calculs, ce temps mort (estimé à 0,35 minute) peut être considéré comme négligeable dans la majorité des cas.

Pour effectuer nos tests, la colonne est d'abord mise sous flux d'hélium. Or, le circuit d'hélium est à la pression atmosphérique majorée par la perte de charge alors que le circuit de gaz saturé est envoyé à l'évent et est par conséquent à pression atmosphérique. La commutation de la vanne d'injection inverse la tendance et le gaz saturé initialement à pression atmosphérique doit compenser la perte de charge pour pouvoir percer. Ce temps de compensation de la pression peut être estimé en remplaçant la colonne par une vanne micrométrique et en ajoutant une deuxième vanne micrométrique sur l'évent. Ainsi, il est possible de voir l'influence de la différence de pertes de charge entre les deux circuits de gaz sur le temps mort. La Figure II.34 présente le temps mort dû aux pertes de charge (le temps mort des lignes y étant retranché) en fonction de la différence de pertes de charge entre les deux circuits et ceux pour différentes pertes de charge de colonne.

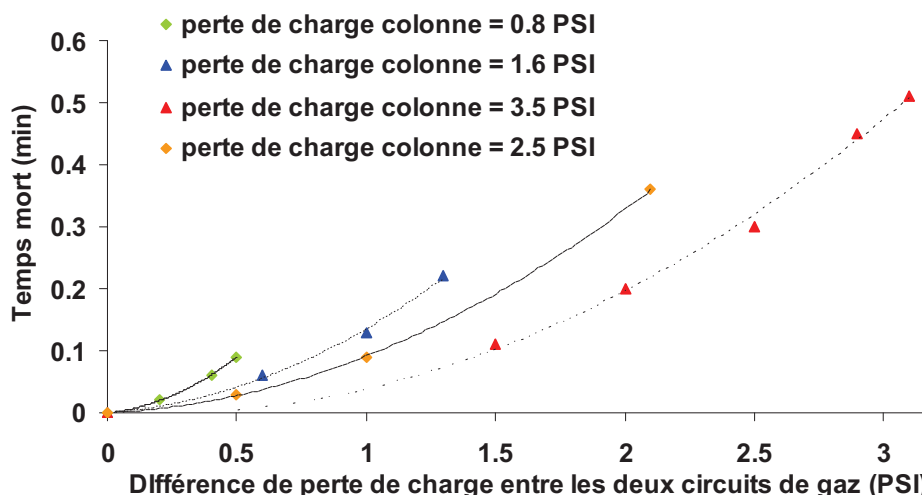


Figure II.34 : évaluation du temps mort en fonction des pertes de charge de la colonne

Dans le cas de nos mesures, les adsorbants sont mis en forme, par conséquent la perte de charge de la colonne est en moyenne de l'ordre de 1,6 psi. Sans aucune compensation, le

circuit de gaz allant à l'évent possède une perte de charge mesurée à 0,3 psi donc une différence de perte de charge de 1,3 psi entre les deux circuits. Dans ces conditions, le temps mort dû aux pertes de charge peut être estimé à 0,22 min ce qui est négligeable. Ceci dit, cette erreur peut devenir importante dans le cas de l'utilisation d'un adsorbant sous sa forme poudre et rend quasiment impossible les mesures d'adsorption sur la famille des MOFs qui respirent (non étudiés dans ce manuscrit) car les pertes de charge deviennent trop importantes. Néanmoins, les courbes présentées sur la Figure II.34 montrent que la compensation de la perte de charge de la colonne par l'ajout d'une perte de charge sur le circuit de gaz allant à l'évent permet d'annuler ce temps mort. Bien que ce dernier soit négligeable dans notre étude, nous avons pris soin d'effectuer les compensations des pertes de charge sur les deux circuits avec une vanne micrométrique placée sur le circuit allant à l'évent.

II-2-2-3-2. Linéarité du détecteur à ionisation de flamme et du système de dilution

Afin de vérifier la pertinence de nos mesures d'adsorption, nous avons d'abord étudié la linéarité du FID et celle du système de dilution. Puis, nous avons vérifié la reproductibilité de nos mesures d'adsorption.

⇒ *Validation de la linéarité du détecteur à ionisation de flamme (FID)*

Lorsque le mélange de gaz alimentant le FID est de 30 ml/min d'hydrogène et 400 ml/min d'air, la flamme du FID s'éteint pour une forte concentration en hydrocarbures. Ces conditions n'étaient pas suffisantes pour obtenir une bonne combustion des adsorbats testés. Le débit d'hydrogène est fixé à 40 ml/min d'hydrogène pour 400 ml/min d'air dans le mélange de gaz de la flamme afin d'obtenir une meilleure combustion. Il est également important de garder à l'esprit que le signal du FID varie de façon linéaire avec la quantité de matière brûlée à un temps donné et n'est pas rapporté à une concentration d'adsorbat. Ainsi, le signal varie linéairement avec la pression de vapeur saturante de l'adsorbat mais aussi avec le débit de gaz saturé en adsorbat. Les résultats de l'étalonnage du FID avec du toluène sont représentés sur la Figure II.35 et la variation du signal en fonction du débit sur la Figure II.36.

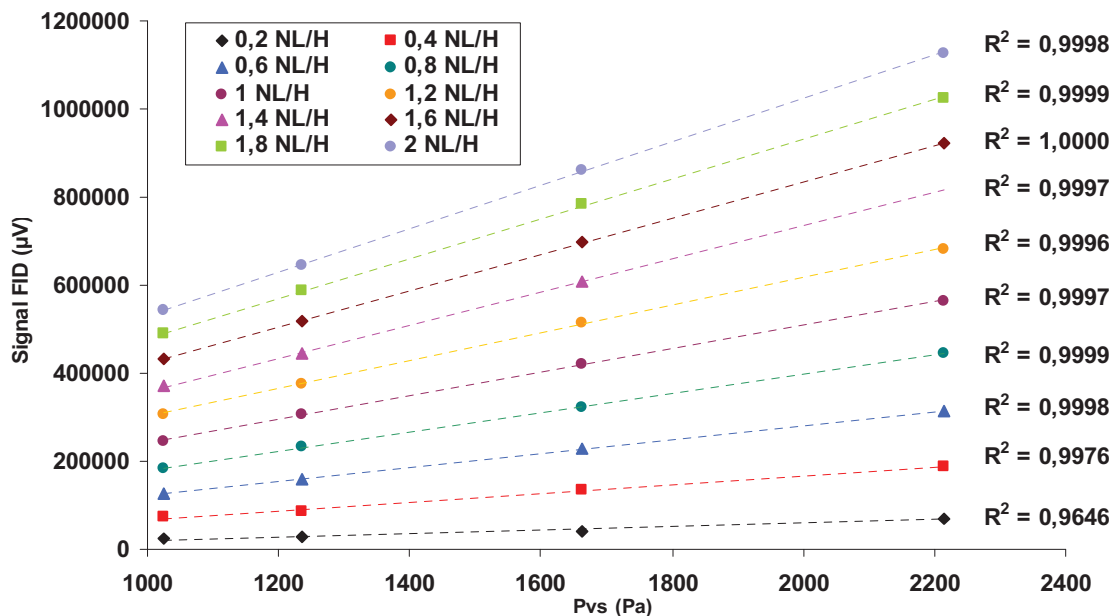


Figure II.35 : linéarité du signal FID en fonction de la pression de vapeur saturante

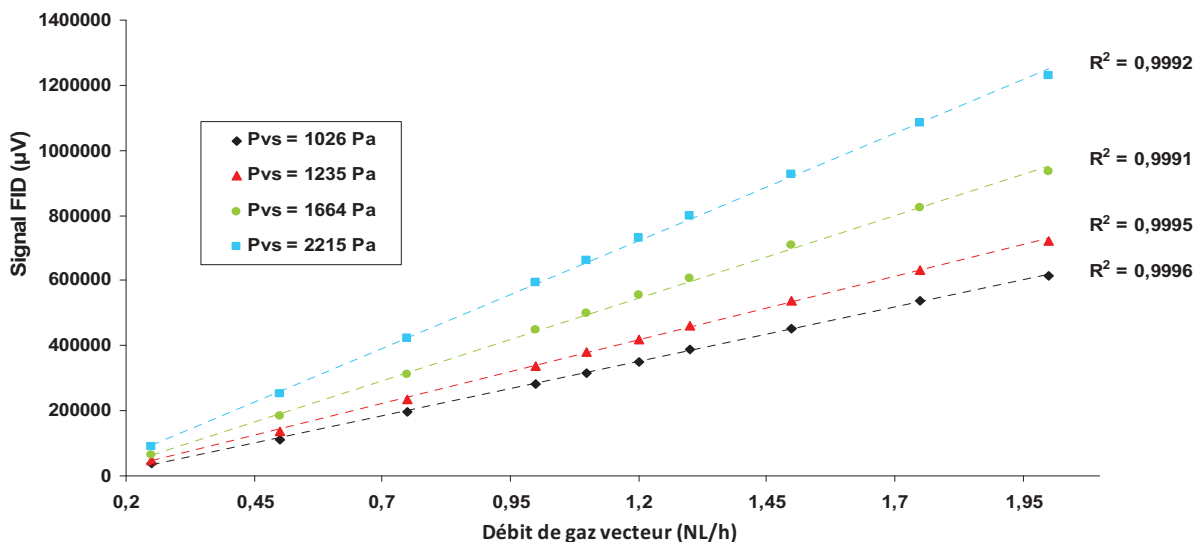


Figure II.36 : linéarité du signal FID en fonction du débit de vapeur saturante de toluène

Ces résultats nous permettent d'affirmer que le FID donne un signal linéaire pour une température de cryostat variant de 275 à 288 K (soit une pression de vapeur saturante de toluène de 1026 à 2215 Pa) et que l'hélium reste saturé entre 0,2 et 2 NL/h car aucun décrochage de la courbe n'est observé sur la Figure II.36.

⇒ *Validation du système de dilution*

Les résultats du signal FID en fonction de la pression de vapeur saturante obtenue pour une température fixe de cryostat (275 K) et par dilution successive (pour des pressions de vapeur saturante de toluène variant de 1026 Pa à 225 Pa) sont présentés sur la Figure II.37. Les

valeurs du signal FID mesurées sont comparées aux valeurs du signal théorique calculées par extrapolation des droites présentées sur la Figure II.35 et la Figure II.36.

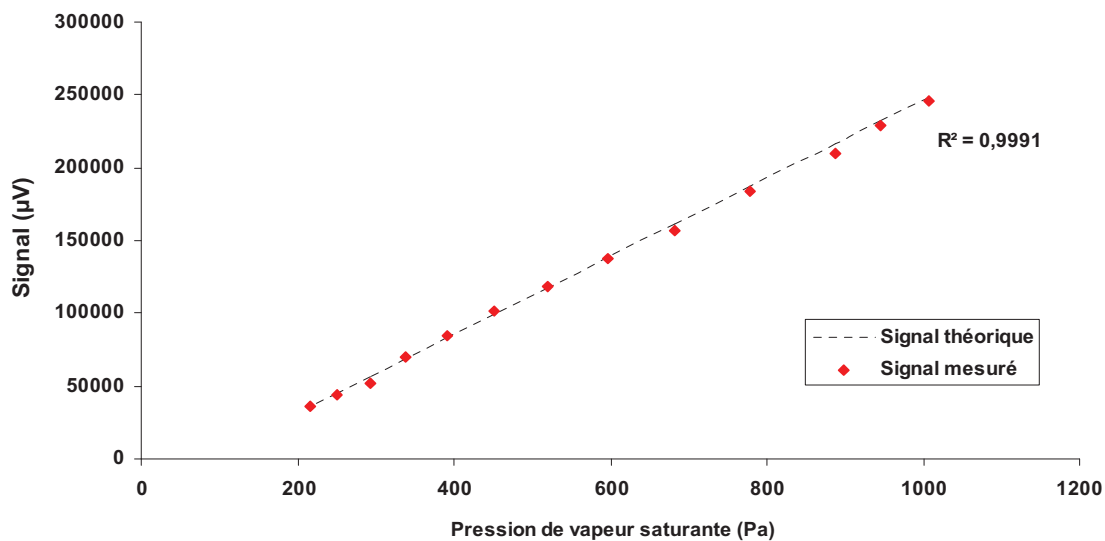


Figure II.37 : linéarité du système de dilution

Cet essai nous permet de démontrer que l'ajout d'un gaz de dilution ne perturbe pas la mesure du FID et qu'il est possible de faire varier la pression partielle en toluène jusqu'à une valeur de pression de vapeur saturante de 215 Pa tout en restant linéaire. Il est également intéressant de voir qu'il est possible d'obtenir la même pression partielle pour plusieurs températures du cryostat en jouant sur le couple débit de vapeur saturante/débit de dilution. Le schéma de la Figure II.38 représente les valeurs expérimentales obtenues pour retrouver le signal FID calculé, pour une pression partielle en toluène de 1026 Pa en fixant différentes températures de cryostat et en jouant sur le ratio des débits.

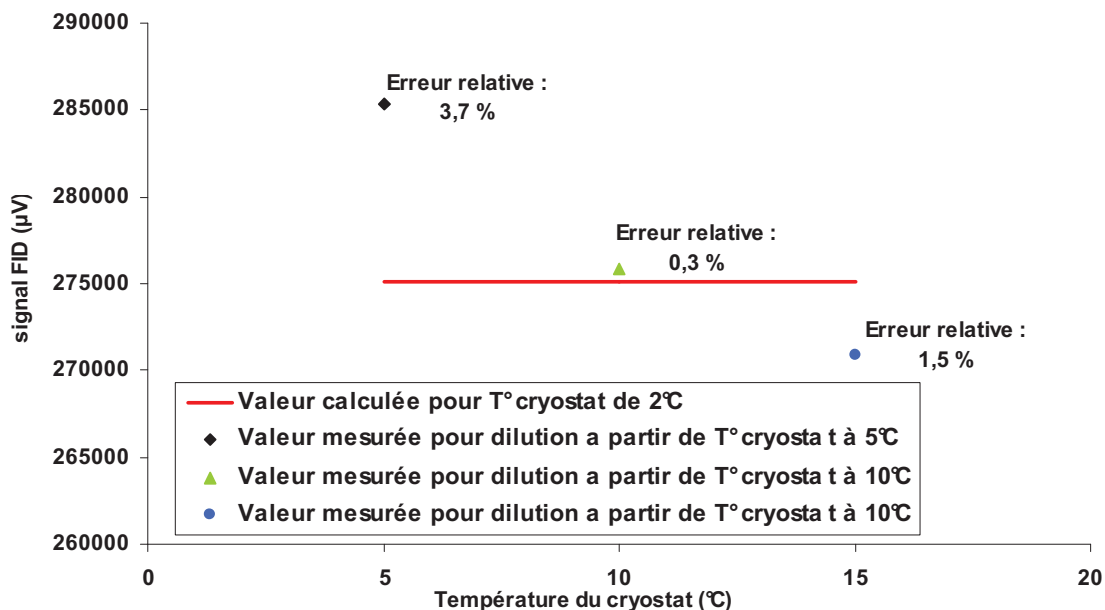


Figure II.38 : validation du système de dilution

Nous pouvons donc conclure que notre système de dilution est bien linéaire. Cela permettra d'obtenir des isothermes pour les faibles pressions de vapeur saturante.

⇒ *Reproductibilité des mesures*

Une mauvaise reproductibilité des mesures peut provenir de plusieurs paramètres liés à l'appareil ou à la préparation de l'échantillon à analyser. La Figure II.39 représente deux isothermes de paraxylène tracées à 423 K pour deux colonnes différentes remplies d'adsorbant provenant du même lot de HKUST-1.

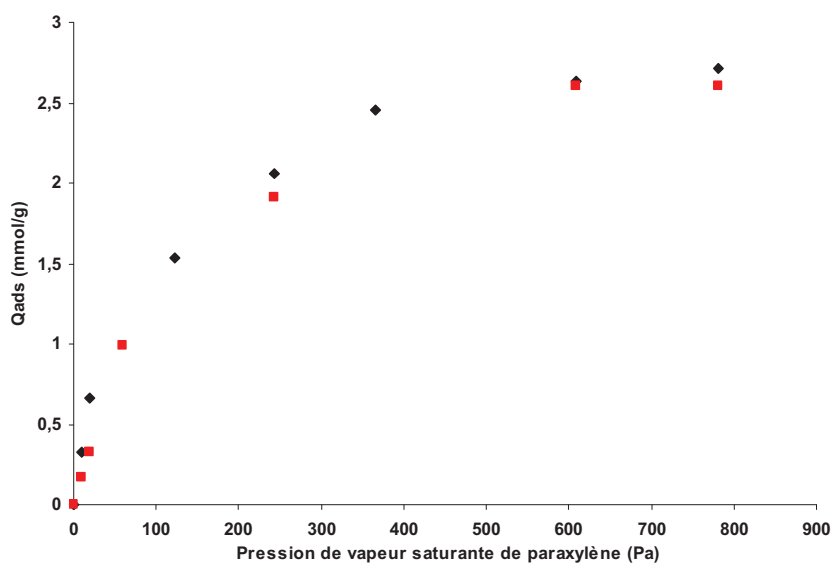


Figure II.39 : reproductibilité des mesures

Malgré le nombre important de mesures (un point de l'isotherme représente un échelon ou un pulse), nous pouvons constater que les deux isothermes sont très semblables lors de l'analyse d'un même matériau. L'appareil est donc capable de fournir des isothermes reproductibles.

II-2-3. Adsorption et coadsorption en phase liquide

II-2-3-1. Étude des équilibres liquide/solide en statique : méthode des batchs

II-2-3-1-1. Principe et mode opératoire des batchs

Nos batchs sont préparés dans des vials de volume 6 ml. Tout d'abord, le solide est préalablement activé dans une colonne chauffée (selon des conditions identiques à celles reportées dans le Tableau II.9) et traversée par un flux d'hélium. L'adsorbant est ensuite exposé à l'air durant la pesée, puis est introduit dans les vials. La masse de solide est choisie de telle façon qu'il soit possible d'adsorber 75 % d'un des deux composés à séparer. Les 75 % sont choisis afin d'être sûr de pouvoir quantifier les deux composés en solution à l'équilibre même en cas d'adsorption très forte. Par la suite, les vials contenant le solide, sont remplis avec une solution composée de 90 % de solvant (alcane), 5 % de la molécule x et 5 % de la molécule y (les pourcentages sont molaires).

Les vials remplis sont immédiatement scellés et mis dans un bain thermostaté (303 K) et agités. Une fois l'équilibre atteint, la solution est analysée par chromatographie en phase gaz (CPG) afin de déterminer le pourcentage massique de chaque composé constituant la phase liquide (la méthode d'analyse chromatographique est reportée en annexes).

Chaque matériau est laissé au contact de la solution pendant 24, 48 et 120 h pour vérifier que l'équilibre est bien atteint. L'essai à 48 h est doublé afin de vérifier que les essais sont reproductibles.

II-2-3-1-2. Interprétation des résultats

Données initiales mesurées :

Soit x et y, deux hydrocarbures en mélange dans le solvant z (alcane). La Figure II.40 représente schématiquement l'ensemble des données qui sont mesurables et celles qu'on souhaite déterminer.

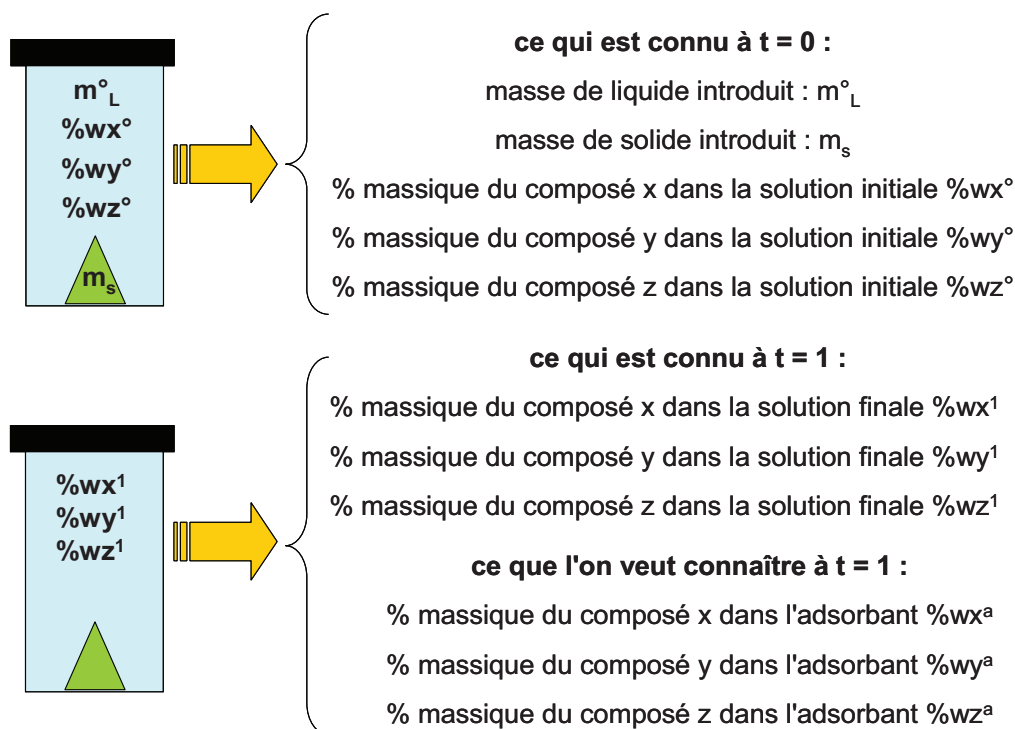


Figure II.40 : illustration schématique des données connues et des données à déterminer ou à évaluer dans des expérimentations en batch

Calcul des quantités d'excès :

Les quantités d'excès reflètent les variations de concentration de soluté dans les pores du matériau. Elles sont positives si la concentration de soluté dans les pores augmente et négative si la concentration en soluté diminue. Les quantités d'excès, $n_{excès\ i}$, peuvent être calculées en faisant la différence entre le nombre de moles de la solution initiale et le nombre de moles dans la solution à l'équilibre :

$$n_{excès\ i} = m_L^\circ \times (\%w_i^\circ - \%w_i^1) / M_i \quad \text{equ(II-18)}$$

avec m_L° : masse initiale de solution introduite dans le vial (g)

$\%w_i^\circ$: pourcentage massique de x ou y ou z dans la solution initiale obtenu par analyse chromatographique (%)

$\%w_i^1$: pourcentage massique de x, y ou z dans la solution à l'équilibre obtenu par analyse chromatographique (%)

M_i : masse molaire de x, y ou z (g/mol).

Calculs des quantités absolues :

Hypothèses :

⇒ A l'équilibre, les pores sont remplis d'adsorbant et la phase adsorbée peut être assimilée à une phase liquide. Il est donc possible d'écrire que :

volume total de liquide introduit = volume de liquide à l'équilibre + volume des pores

⇒ La masse volumique de la solution introduite est considérée comme égale à la masse volumique du solvant qui est le composé majoritaire introduit à hauteur de 90 % molaire.

Calcul des paramètres initiaux :

⇒ *Calcul des masses de chaque composé introduit :* $m_i^{\circ} = \%w_i^{\circ} \times m^{\circ}_L$ equ(II-19)

avec m_i° : masse initiale de x, y ou z constituant la solution initiale (g)

$\%w_i^{\circ}$: pourcentage massique de x, y ou z dans la solution initiale, obtenus par analyse chromatographique (%)

m°_L : masse initiale de la solution introduite dans le vial (g)

⇒ *Calcul du volume de solution introduit initialement :* $V^{\circ} = m^{\circ}_L / \varphi_z$ equ(II-20)

avec V° : volume de solution initiale introduite dans le vial (cm³)

φ_z : masse volumique de la solution initiale (pris comme étant celle du solvant z) (g.cm⁻³)

Calcul des paramètres dans la phase liquide à l'équilibre :

⇒ *Calcul du volume de solution à l'équilibre :* $V^1 = V^{\circ} - m_s \times V^{\text{poreux}}$ equ(II-21)

avec V^1 : volume de solution à l'équilibre dans le vial (cm³)

m_s : masse d'adsorbant initialement introduite (g)

V^{poreux} : volume poreux de l'adsorbant obtenu par analyse d'azote (cm³.g⁻¹)

⇒ *Calcul de la masse totale de solution à l'équilibre :* $m^1_L = V^1 \times \varphi_z$ equ(II-22)

avec m^1_L : masse à l'équilibre de solution dans le vial (g)

⇒ *Calcul de la masse et du nombre de mole de chaque composant de solution à l'équilibre :*

$$M_i^1 = \%w_i^1 \times m^1_L \quad \text{et} \quad n_i^1 = m_i^1 / M_i \quad \text{equ(II-23)}$$

avec m_i^1 : masse de x, y ou z constituant la solution à l'équilibre (g)

$\%w_i^1$: pourcentages massiques de x, y ou z dans la solution à l'équilibre, obtenus par analyse chromatographique (%)

M_i : masse molaire du composé x, y ou z ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Calcul des paramètres dans la phase solide à l'équilibre :

⇒ Calcul de la masse totale de solution adsorbée : $m_L^a = m_L^o - m_L^1$ equ(II-24)

avec m_L^a : masse totale de solution adsorbée dans l'adsorbant (g)

⇒ Calcul de la masse et du nombre de moles de chaque composant dans la phase adsorbée :

$$m_i^a = m_i^o - m_i^1 \quad \text{et} \quad n_i^a = m_i^a / M_i \quad \text{equ(II-25)}$$

avec m_i^a : masse de x, y ou z adsorbée à l'équilibre dans le matériau (g)

n_i^a : moles de x, y ou z adsorbée à l'équilibre dans le matériau (g)

⇒ Calcul des quantités adsorbées : $Q_i^{\text{ads}} = n_i^a / m_s \times 1000$ equ(II-26)

avec Q_i^{ads} : quantité adsorbée de x, y ou z à l'équilibre dans le matériau ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)

⇒ Calcul de la sélectivité de x par rapport à y à l'équilibre :

$$\alpha_{x/y} = (Q_x^{\text{ads}} / C_x^1) / (Q_y^{\text{ads}} / C_y^1) \quad \text{equ(II-27)}$$

avec $\alpha_{x/y}$: sélectivité de x par rapport à y à l'équilibre.

C_x^1 ou C_y^1 : concentration de x ou y dans la solution à l'équilibre ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$).

II-2-3-2. Banc de perçage en phase liquide

Sur les systèmes prometteurs en batch, des expériences de perçage ont été menées en phase liquide. Ce chapitre a pour but de décrire la méthode utilisée.

II-2-3-2-1. Schéma de l'appareillage

La Figure II.41 représente le principe d'un banc de perçage en phase liquide qui peut être décomposé en trois parties : l'alimentation, la colonne et la collecte en sortie de colonne.

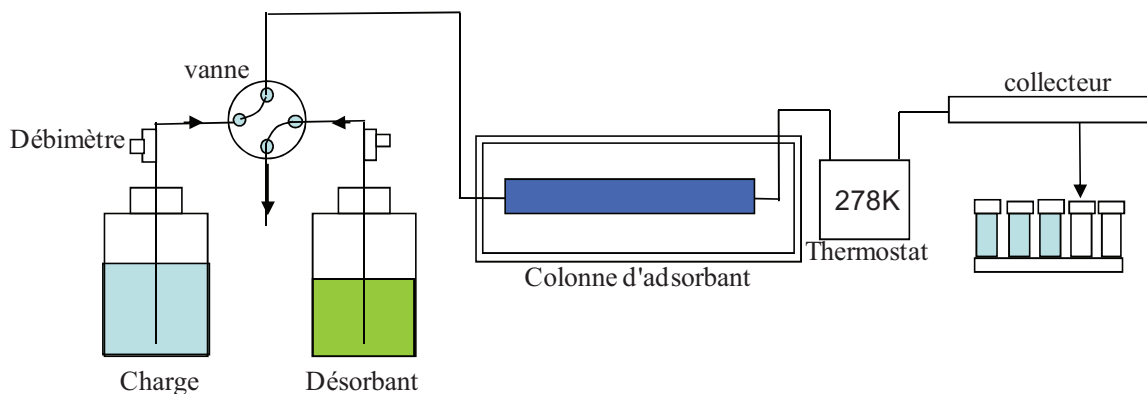


Figure II.41 : schéma du principe d'un banc de perçage en phase liquide

L'alimentation

Des pompes péristaltiques assurent la circulation des fluides dans le montage. Deux circuits d'alimentation sont à prendre en compte : le premier qui envoie le désorbant dans la colonne et le second circuit qui envoie la charge dans un récipient de récupération. La commutation d'une vanne quatre voies permet d'inverser le sens de circulation des fluides afin d'injecter la charge dans la colonne.

La colonne

La colonne remplie d'adsorbant est activée puis équilibrée avec le désorbant. La colonne est chauffée jusqu'à la température souhaitée et une fois l'équilibre atteint, la vanne quatre voies est commutée afin d'envoyer la charge dans la colonne. La charge sortante est refroidie afin d'éviter l'évaporation des molécules les plus volatiles.

La collecte en sortie de colonne

Un collecteur refroidi à 278 K permet de fractionner la charge sortante dans plusieurs vials qui seront analysés par la suite en chromatographie gazeuse. La composition de l'effluent de sortie est donc obtenue en fonction du temps et il est donc possible de remonter à la courbe de perçage de chaque composé.

II-2-3-2-2. Analyse des données

Dans le cas d'un perçage où deux composés x et y sont en solution dans un solvant z , il est considéré que le solvant z (alcane) s'adsorbe de manière négligeable en comparaison de x et y , w est le désorbant.

Bilan matière des volumes entrant dans la colonne pour x, y et z lors du perçage :

$$V_i^{\text{entrant}} = \%V_i^{\text{final}} \times V_t^{\text{élué}} \quad \text{equ(II-28)}$$

$$V_i^{\text{entrant}} = \%V_i^{\text{final}} \times (V_t^{\text{collecté}} + V_t^{\text{attente}}) \quad \text{equ(II-29)}$$

$$V_i^{\text{entrant}} = \%V_i^{\text{final}} \times (n_{\text{vial collecté}} \times k \times F \times t_p + k \times t_a \times F - V_m) \quad \text{equ(II-30)}$$

avec V_i^{entrant} : volume de x, y ou z entrant dans la colonne (ml)

$\%V_i^{\text{final}}$: pourcentage massique de x, y ou z en fin de perçage (%)

$V_t^{\text{élué}}$: volume total de solution éluée (ml)

$V_t^{\text{collecté}}$: volume de solution collecté (ml)

V_t^{attente} : volume de solution éluée pendant le temps d'attente avant le début de la collecte (ml)

$n_{\text{vial collecté}}$: nombre de vials collectés pendant le perçage

k : rapport entre la masse volumique à la température de la pompe et la masse volumique à la température de l'expérience.

F : débit (ml/min)

t_p : temps de prélèvement (min)

t_a : temps d'attente avant le début de collecte (min)

V_m : volume mort

Bilan matière des volumes sortant de la colonne pour x, y, et z lors du perçage :

$$V_i^{\text{sortant}} = \sum \%V_i \times k \times F \times t_p \quad \text{equ(II-31)}$$

avec V_i^{sortant} : volume de x, y ou z sortant de la colonne (ml)

Bilan matière du volume de désorbant w sortant de la colonne lors du perçage :

$$V_w^{\text{sortant}} = \sum \%V_w \times k \times F \times t_p + k \times t_a \times F - V_m \quad \text{equ(II-32)}$$

Bilan matière des volumes restant dans colonne pour x, y ou z lors du perçage :

$$V_i^{\text{restant}} = V_i^{\text{entrant}} - V_i^{\text{sortant}} \quad \text{equ(II-33)}$$

avec V_i^{restant} : volume de x, y ou z restant dans la colonne (ml)

Calcul du volume non sélectif V_{ns} et du volume utile V_u (volume microporeux) de la colonne :

$$V_{ns} = V_z^{\text{restant}} / \%V_z^{\text{final}} \quad \text{equ(II-34)}$$

$$V_u = V_w^{\text{sortant}} - V_{\text{ns}} \quad \text{equ(II-35)}$$

Calcul des fractions volumiques V_i^{Vu} de x et y dans le volume microporeux V_u :

$$V_i^{Vu} = (V_i^{\text{restant}} - V_{\text{ns}} \times \%V_i^{\text{final}}) / V_u \quad \text{equ(II-36)}$$

Calcul de la sélectivité $\alpha_{x/y}$:
$$\alpha_{x/y} = (V_x^{Vu} / \%V_x^{\text{final}}) / (V_y^{Vu} / \%V_y^{\text{final}}) \quad \text{equ(II-37)}$$

Références bibliographiques

1. Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. A., “Chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ”, *Science*, 283, 1148-1150 (1999).
2. Alaerts L., Maes M., Van der Veen M. A., Jacobs P. A., De Vos D. E., “Metal-organic frameworks as high-potential adsorbents for liquid-phase separations of olefins, alkylnaphthalenes and dichlorobenzenes”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 2903-2911 (2009).
3. Seo Y.K., Hundal G., Jang I.T., Hwang Y.K., Jun C.H., Chang J.S., “Microwave synthesis of inorganic-organic materials including porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu(II)-trimesate mixture”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 331-337 (2009).
4. Wang Q.M., Shen D.M., Bulow M., Lau M.L., Deng S.G., Fitch F.R., Lemcoff N.O., Semanscin J., “Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 217-230 (2002).
5. Schlichte K., Kratzke T., Kaskel S., “Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 81-88 (2004).
6. Krungleviciute V., Lask K., Heroux L., Migone A.D., Lee J.Y., Li J., Skoulidas A., “Argon adsorption on $\text{Cu}_3(\text{Benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ metal-organic framework”, *Langmuir*, 23, 3106-3109 (2007).
7. Senkovska I., Kaskel S., “High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}$, and $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3$ ”, *Microporous and Mesoporous Materials* 112, 108-115 (2008).
8. Krawiec P., Kramer M., Sabo M., Kunschke R., Frode H., Kaskel S., “Improved hydrogen storage in the metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ”, *Advanced Engineering Materials*, 8, 293-296 (2006).
9. Liu J.C., Culp J.T., Natesakhawat S., Bockrath B.C., Zande B., Sankar S.G. Garberoglio, G., Johnson J.K., “Experimental and theoretical studies of gas adsorption in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$: An effective activation procedure”, *Journal of Physical Chemistry C* 111, 9305-9313 (2007).

10. Bordiga S., Regli L., Bonino F., Groppo E., Lamberti C., Xiao B., Wheatley P.S., Morris R.E., Zecchina A., “Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 2676-2685 (2007).
11. Bryska W., Wolodkiewicz W., Private communication, *institute. of chemistry Marie Curie-Sklodowska*, conference proceeding, University of Lublin, Poland (1988).
12. Dietzel P. D. C., Panella B., Hirscher M., Blom R., Fjellvag H., “Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework”, *Chemical Communications*, 959-961 (2006).
13. Rosi N.L., Kim J., Eddaoudi M., Chen B., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units”, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 1504-1518 (2005).
14. Yazaydin A.O., Snurr R.Q., Park T.H., Koh K., Liu J., Levan M.D., Benin A.I., Jakubczak P., Lanuza M., Galloway D. B., Low J.J., Willis R.R., “Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 18198-18199 (2009).
15. Caskey S. R., Wong-Foy A. G., Matzger A. J., “Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 10870 (2008).
16. Wu H., Zhou W., Yildirim T., “High-Capacity Methane Storage in Metal-Organic Frameworks $M_2(dhtp)$: The Important Role of Open Metal Sites”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 4995-5000 (2009).
17. Zhou W., Wu H., Yildirim T., “Enhanced H_2 Adsorption in Isostructural Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 15268 (2008).

18. Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., “Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks”, *Journal of the American Chemical Society* 128, 1304-1315 (2006).
19. Liu Y. L., Kravtsov V. C., Larsen R., Eddaoudi M., “Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities”, *Chemical Communications*, 1488-1490 (2006).
20. Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture”, *Science*, 319, 939-943 (2008).
21. Park K.S., Ni Z., Cote A.P., Choi J.Y., Huang R.D., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 10186-10191 (2006).
22. Llewellyn P.L., Coulomb J.P., Grillet Y., Patarin J., Lauter H., Reichert H., Rouquerol J., “Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 1. Argon, krypton, and methane.” *Langmuir*, 9, 1846-1851 (1993).
23. Llewellyn P.L., Coulomb J.P., Grillet Y., Patarin J., Andre G., Rouquerol J., “Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 2. Nitrogen and carbon monoxide”, *langmuir*, 9, 1852-1856 (1993).
24. Meier W. M., Olson D. H., Baerlocher C., “Atlas of zeolite structure types”, *International Zeolite Association* (1996).
25. Ruthven D. M., “Principles of adsorption and adsorption processes”, *John Wiley and son*, (1984).
26. Trigueiro F. E., Monteiro D. F. J., Zotin F. M. Z., Falabella Sousa-Aguiar E., “Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations”, *Journal of Alloys and Compounds*, 344, 337-341 (2002).

27. Daems I., Leflaive P., Méthivier A., Baron G. V., Denayer J. F. M., “Influence of Si:Al-ratio of faujasites on the adsorption of alkanes, alkenes and aromatics”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 149-156 (2006).
28. Patarin J., Caullet P., Paillaud J., Bats N., “Process for preparing a beta zeolite”. *United States Patent 7658909* 2010.
29. Treacy M.M.J., Higgins J.B., “Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites”, *Elsevier*, 480 (2007).
30. Silva, J. A. C., Rodrigues, A. E., “Sorption and Diffusion of n-Pentane in Pellets of 5A Zeolite”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 493-500 (1997).

**CHAPITRE III : RESULTATS D'ADSORPTION ET
SEPARATION**

III. RESULTATS D'ADSORPTION ET SEPARATION

Afin d'évaluer les MOFs en adsorption et en séparation des hydrocarbures, une première partie des travaux de thèse a consisté à tester des adsorbants avec différents types de porosité et de polarité avec différents couples d'hydrocarbures de tailles et de polarités différentes. Le but de cette première étude est de mieux comprendre les mécanismes de séparation pouvant être engendrés par des structures hybrides. Suite à cette étude, les structures les plus prometteuses ont été testées pour des séparations d'intérêt industriel comme la séparation des isomères de xylène, la séparation des paraffines et l'adsorption des composés soufrés et azotés dans les essences.

III-1. Relations entre les structures des adsorbants et les séparations des molécules

III-1-1. Contexte de l'étude

Afin de mieux comprendre les mécanismes de séparation pouvant être induits par des matériaux hybrides, plusieurs MOFs aux propriétés différentes ont été testés. La comparaison des résultats obtenus avec les MOFs avec d'autres matériaux tels que des zéolithes permet d'étudier l'influence de diverses caractéristiques de la structure des adsorbants sur leur propriété d'adsorption. L'ensemble des matériaux étudiés et les principales idées développées dans ce chapitre sont regroupés sur la Figure III.1.

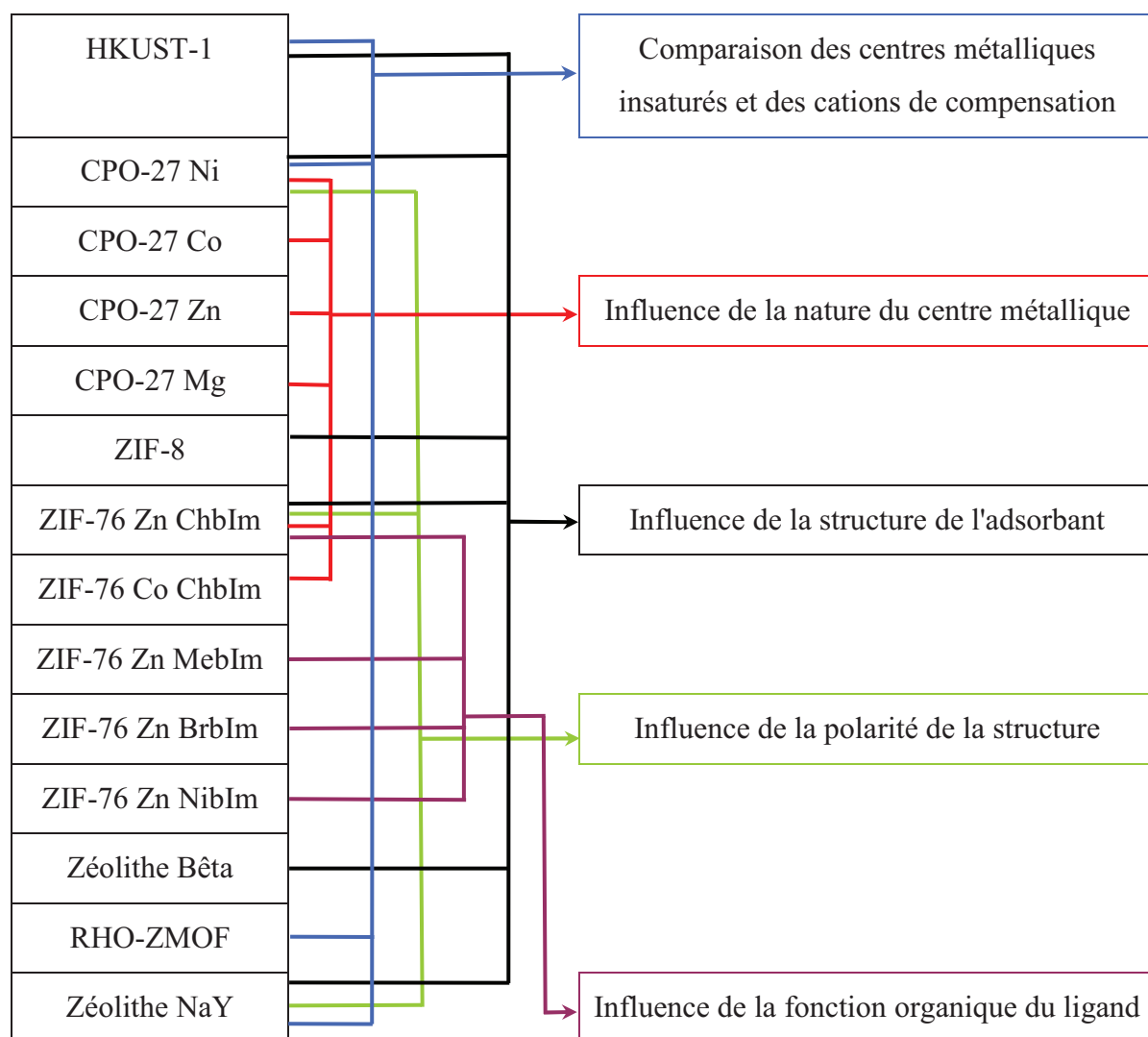


Figure III.1 : relation entre les matériaux et les facteurs étudiés

Pour mieux comprendre les relations entre les structures des adsorbants et les facteurs de sélectivité, plusieurs séparations binaires et équimolaires en phase gazeuse à 398 K mettant en jeu des hydrocarbures de différentes tailles avec ou sans insaturation sont testées. L'ensemble des couples d'hydrocarbures étudiés est résumé dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : couples d'hydrocarbures testés

Couples d'hydrocarbures testés	
octane	1-octène
octane	para-xylène
1-octène	para-xylène
para-xylène	ortho-xylène

Pour évaluer le rôle de la nature du centre métallique insaturé, les solides de type CPO-27 à base de cobalt, magnésium et zinc ne sont testés que pour les séparations 1-octène/octane et para-xylène/ortho-xylène.

Quant à l'influence de la fonctionnalisation du ligand organique et de la nature du centre métallique mais saturé, elles ont été étudiées avec le ZIF-76 en séparation CO₂/CH₄.

III-1-2. Séparation d'hydrocarbures appartenant à des différentes familles

III-1-2-1. Influence générale de la structure sur la séparation des hydrocarbures

III-1-2-1-1. Séparation 1-octène/octane

L'ordre d'élution du mélange 1-octène/octane est très dépendant de la polarité de l'adsorbant. Les matériaux possédant un centre métallique insaturé comme le HKUST-1 et le CPO-27 Ni ou encore un cation de compensation comme la NaY vont adsorber préférentiellement le 1-octène (Figure III.2).

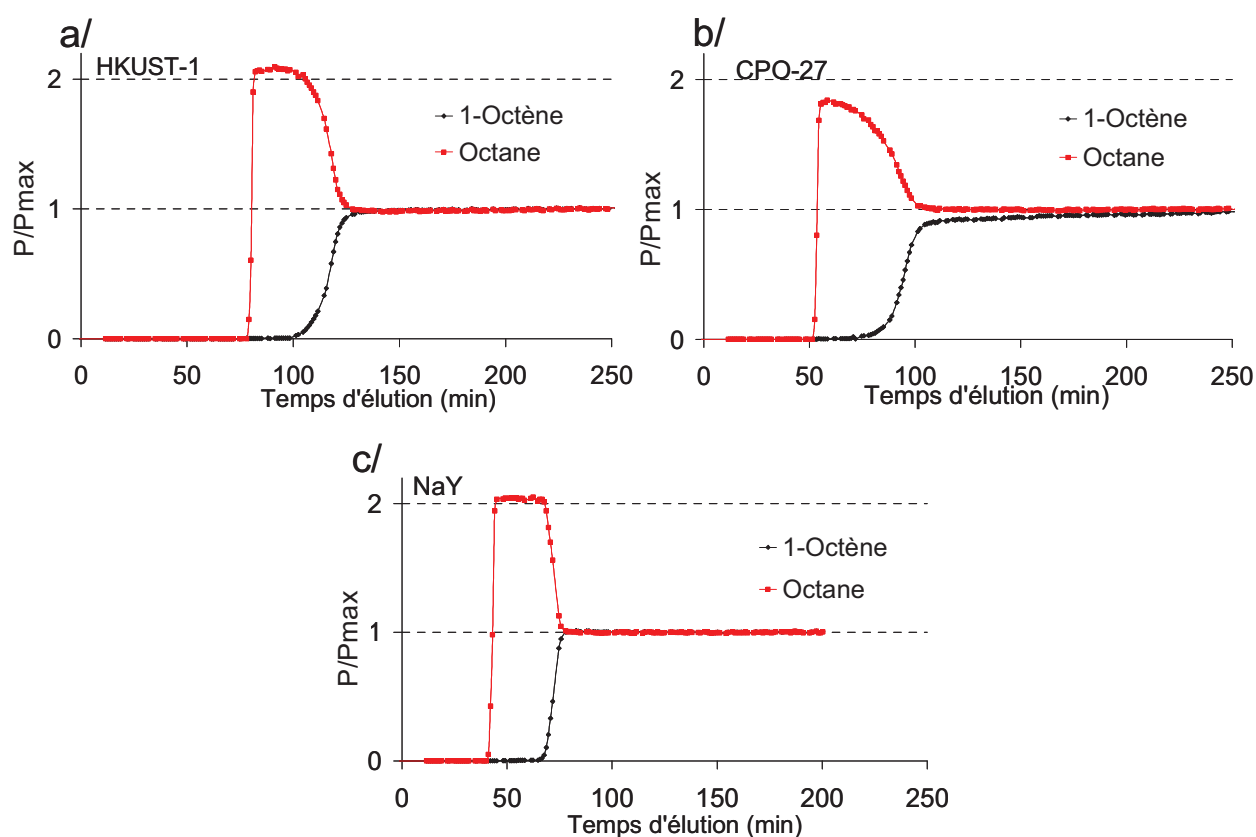


Figure III.2 : courbes de perçage du mélange binaire 1-octène/octane en phase gaz à 398 K et 1000 Pa sur a/ HKUST-1, b/ CPO-27 Ni et c/ NaY

Par ailleurs les adsorbants peu ou non polaires tels que le ZIF-8, le ZIF-76 ou la zéolithe bêta silicique adsorberont préférentiellement l'octane (Figure III.3).

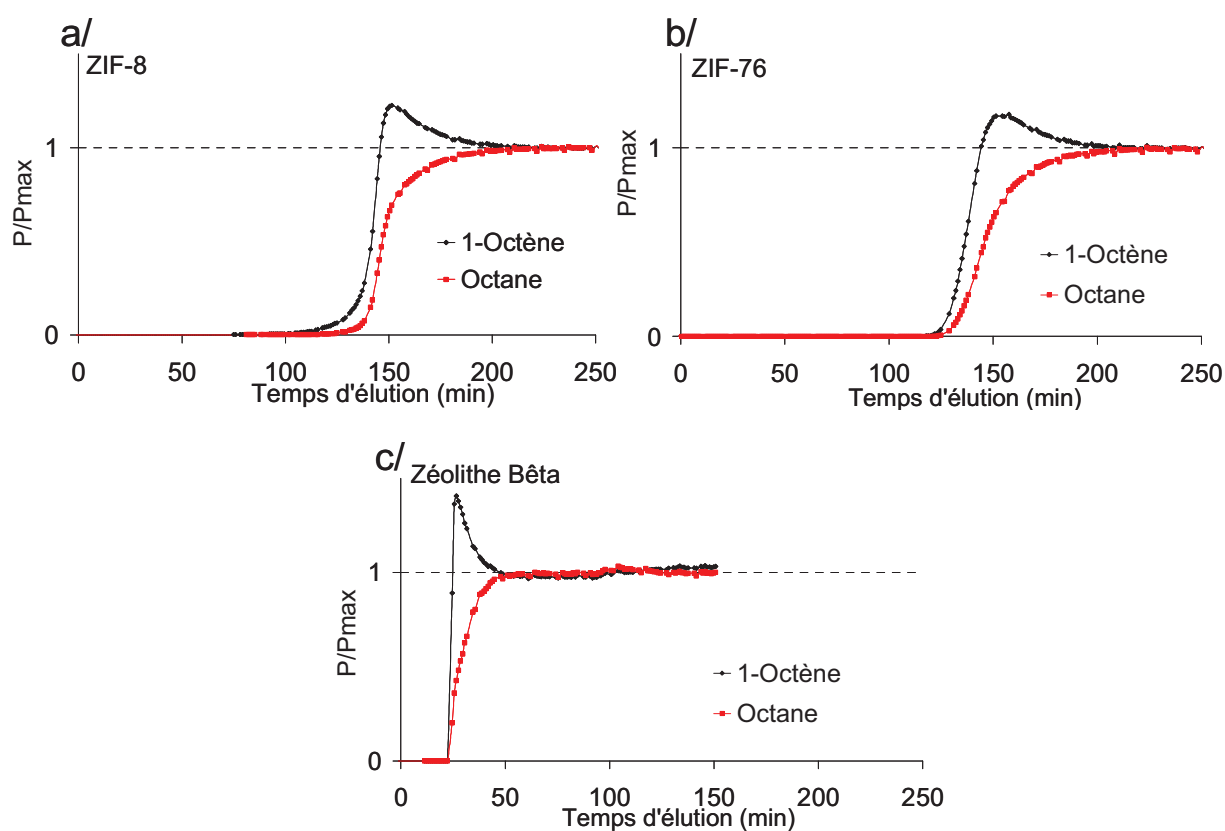


Figure III.3 : courbes de perçage du mélange 1-octène/octane en phase gaz à 398 K et 1000 Pa sur a/ ZIF-8, b/ ZIF-76 (Zn Chblm) et c/ zéolithe bêta silicique

III-1-2-1-2. Séparation octane / para-xylène

De la même manière que pour la séparation octane/1-octène, une inversion de l'ordre d'élution des hydrocarbures en fonction de la polarité de l'adsorbant est observée. Ainsi, les adsorbants présentant des centres métalliques insaturés (HKUST-1 et CPO-27 Ni) ou possédant des cations de compensation (RHO-ZMOF et NaY) adsorbent préférentiellement le para-xylène à l'octane (Figure III.4).

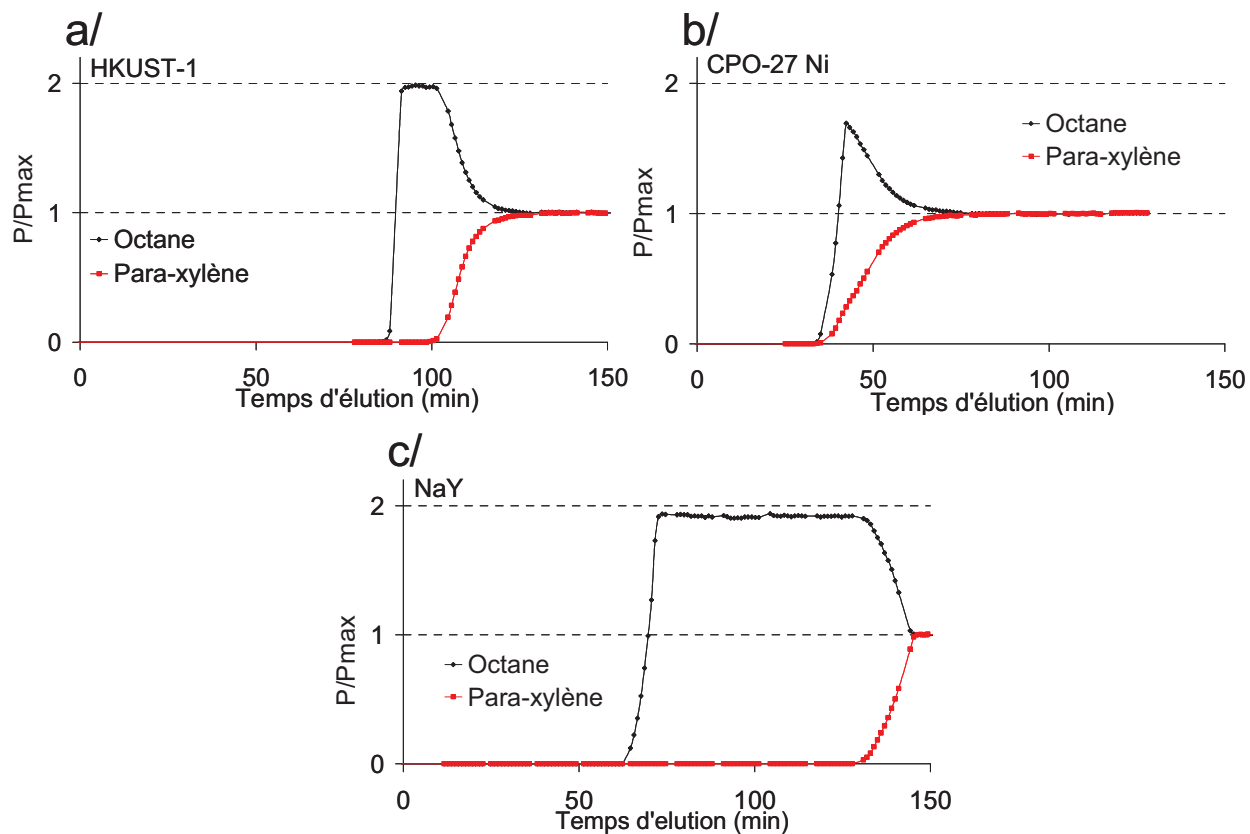


Figure III.4 : courbes de percée du mélange octane/para-xylène en phase gaz à 398 K et 700 Pa sur a/ HKUST-1, b/ CPO-27 Ni et c/ NaY

Les matériaux peu polaires tels que le ZIF-8, le ZIF-76 (Zn ChbIm) et la zéolithe bêta adsorbent préférentiellement l'octane au para-xylène (Figure III.5).

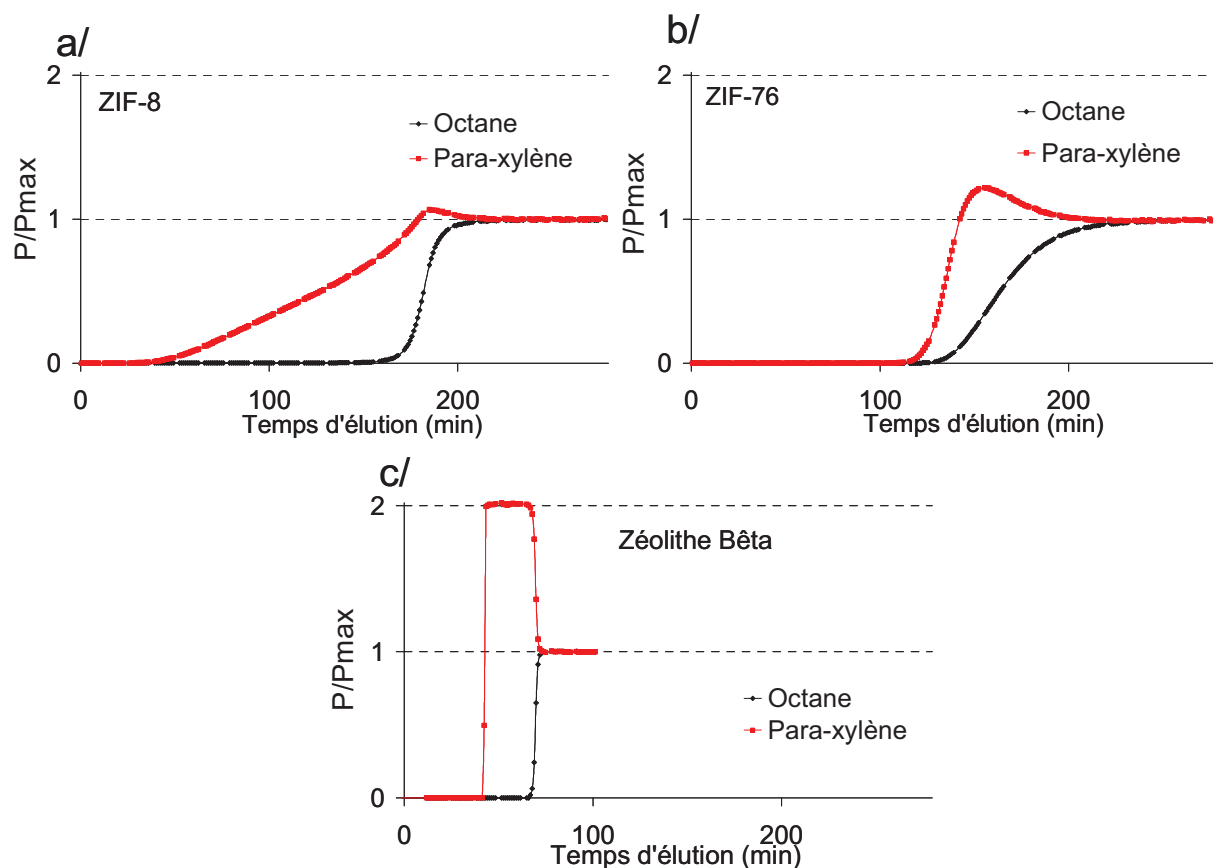


Figure III.5 : courbes de perçage du mélange octane/para-xylène en phase gaz à 398 K et 700 Pa sur a/ ZIF-8, b/ ZIF-76 (Zn ChbIm) et c/ zéolithe bêta silicique

Il est intéressant de noter que l'octane s'adsorbe préférentiellement par rapport au para-xylène sur les matériaux apolaires (ZIF-8, ZIF-76 et zéolithe bêta) or, dans ce cas, l'adsorption préférentielle de l'octane ne peut être expliquée ni par les points d'ébullition comme pour les mélanges 1-octène/octane car celui du para-xylène est le plus élevé, ni par des interactions polaires.

Le perçage du mélange binaire octane/para-xylène sur le ZIF-8 donne des résultats surprenants. La forme de la courbe du perçage du para-xylène montre que ce dernier est capable de rentrer dans les pores du ZIF-8 alors que leur ouverture de 3,4 Å ne devrait même pas permettre l'entrée de l'octane. Néanmoins, la forme étalée du perçage du para-xylène suggère que ce dernier a tout de même du mal à diffuser dans les pores du ZIF-8.

III-1-2-1-3. Séparation 1-octène/para-xylène

La séparation 1-octène/para-xylène est certainement la plus particulière car trois cas de figure existent.

Les matériaux possédant un cation de compensation (RHO-ZMOF et NaY) adsorbent préférentiellement le para-xylène (Figure III.6).

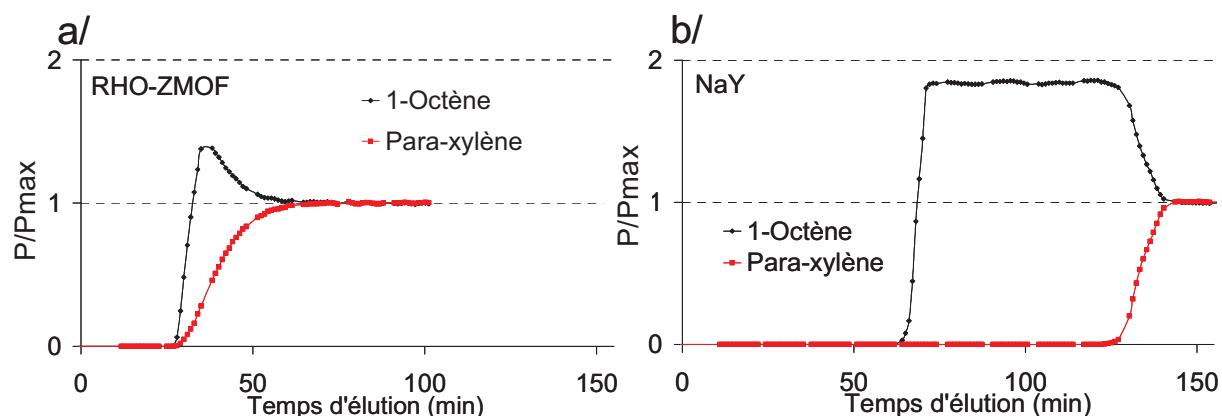


Figure III.6 : courbes de perçage du mélange 1-octène/para-xylène en phase gaz à 700 Pa sur a/ le RHO-ZMOF à 373 K et b/ la NaY à 398 K

Bien qu'étant polaires, les matériaux possédant des centres métalliques insaturés tels que le HKUST-1 ou le CPO-27 Ni adsorbent préférentiellement le 1-octène (Figure III.7).

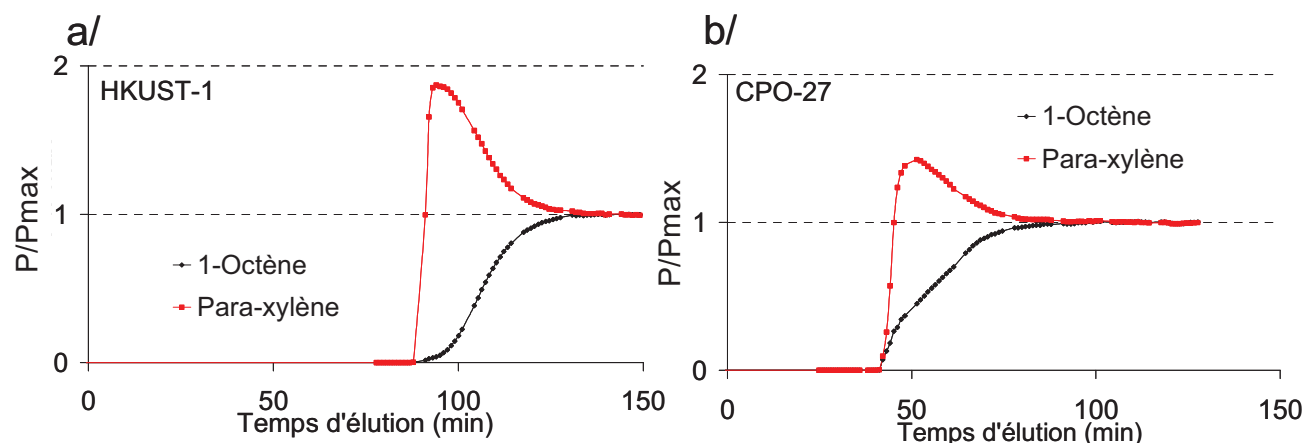


Figure III.7 : courbes de perçage du mélange 1-octène/para-xylène en phase gaz à 398 K et 700 Pa sur a/HKUST-1 et b/ CPO-27 Ni

Comme dans le cas de la séparation du mélange octane/para-xylène, les matériaux peu polaires tels le ZIF-8, le ZIF-76 (Zn ChbIm) ou encore la zéolithe bêta adsorbent préférentiellement le 1-octène (Figure III.8).

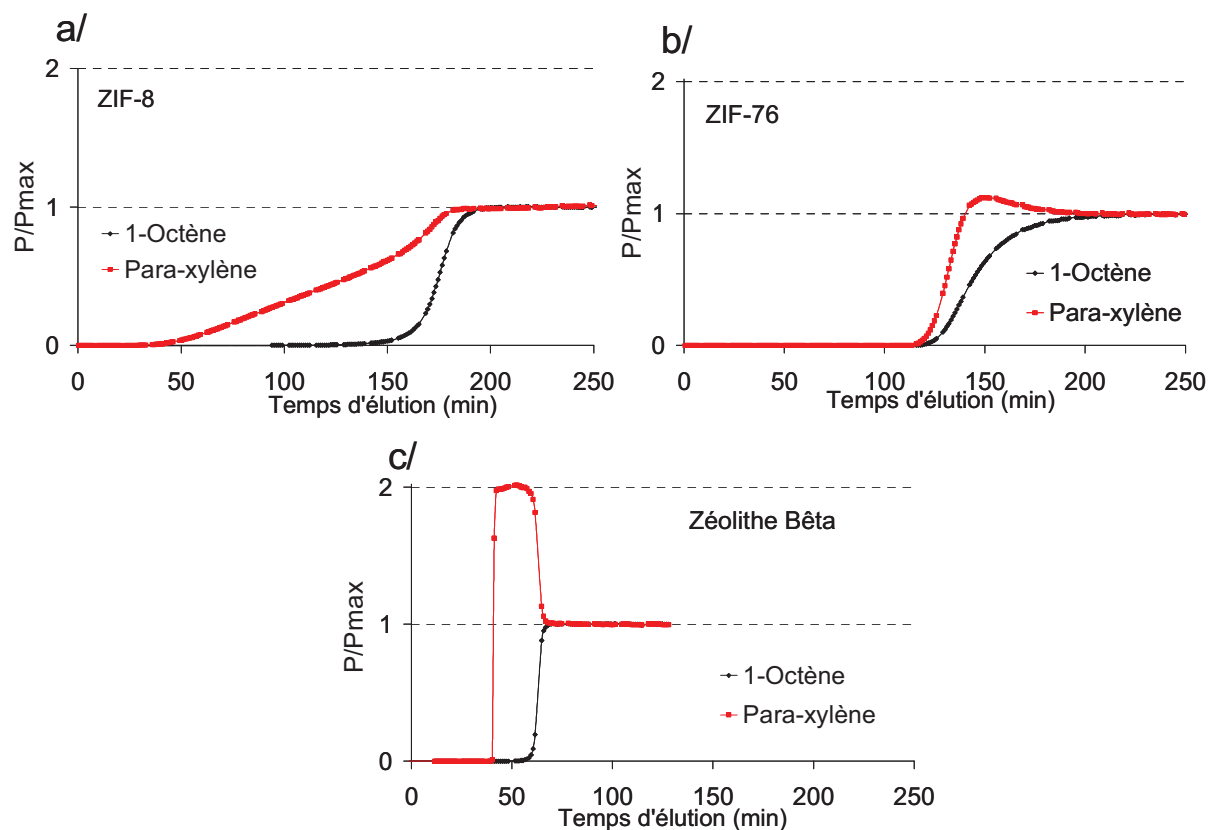


Figure III.8 : courbes de perçage du mélange 1-octène/para-xylène en phase gaz à 398 K et 700 Pa sur a/ ZIF-8, b/ ZIF-76 (Zn Chblm) et c/ zéolithe bêta silicique

III-1-2-1-4. Séparation ortho-xylène/para-xylène

L'ortho-xylène possède une polarité et un point d'ébullition plus élevés que le para-xylène. Donc, dans un mélange ortho-xylène/para-xylène, si l'adsorbant possède de larges pores, l'ortho-xylène devrait être le composé adsorbé préférentiellement quelle que soit la polarité de l'adsorbant. C'est bien ce qui est observé : les adsorbants possédant des centres métalliques insaturés (HKUST-1 et CPO-27 Ni), des cations de compensation (RHO-ZMOF et NaY) ou les adsorbants peu ou non polaires possédant de larges pores (ZIF-76) adsorbent préférentiellement l'ortho-xylène (Figure III.9).

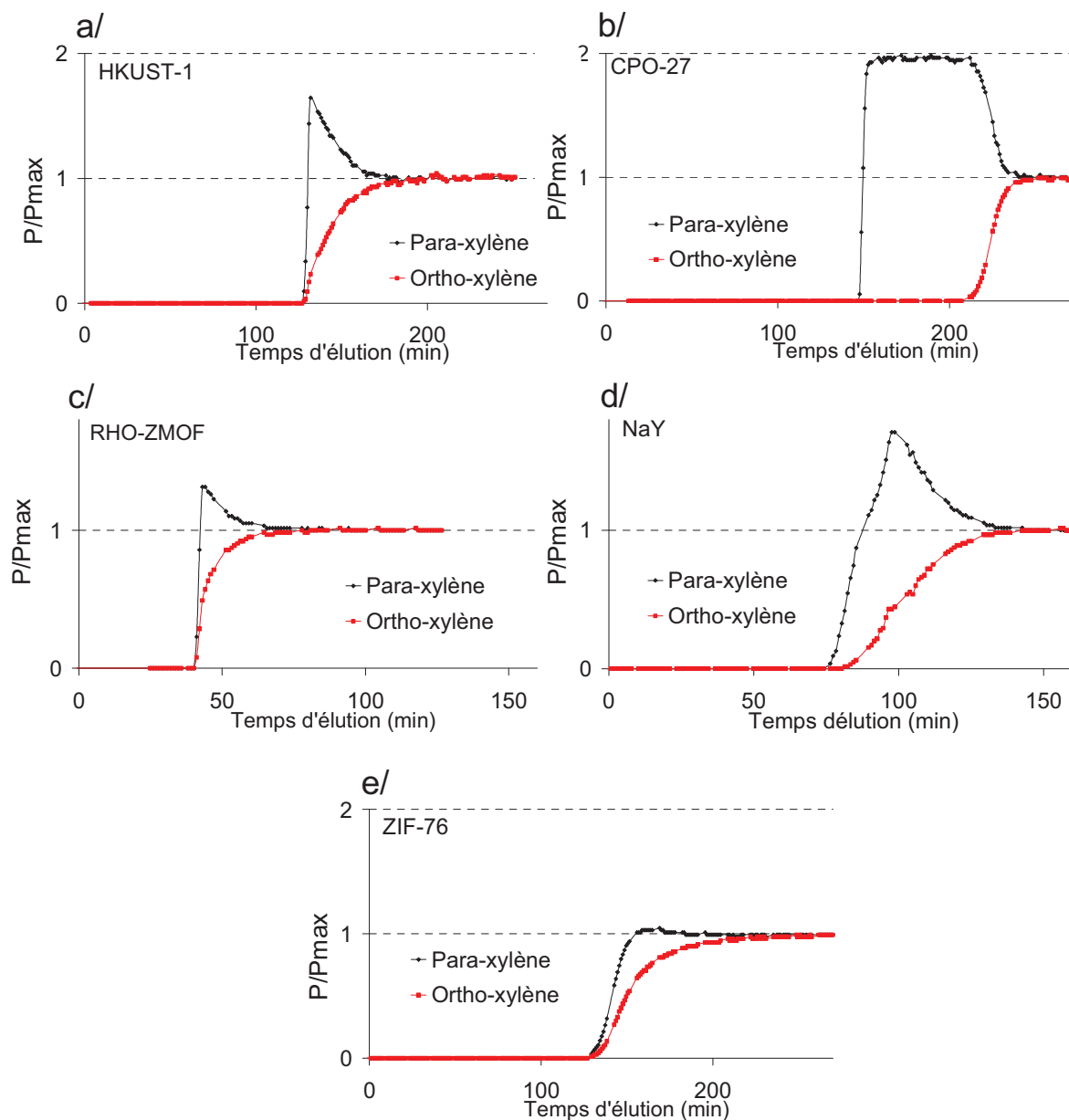


Figure III.9 : courbes de perçage du mélange para-xylène/ortho-xylène en phase gaz à 398 K et 700 Pa sur a/ HKUST-1, b/ CPO-27 Ni c/ le RHO-ZMOF (373 K), d/ la NaY et e/ ZIF-76 (Zn ChbIm)

Les adsorbants capables d'adsorber préférentiellement le para-xylène par rapport à l'ortho-xylène mettent en jeu une propriété très particulière de leur structure, ce qui est le cas du ZIF-8 et de la zéolithe bêta silicique (Figure III.10).

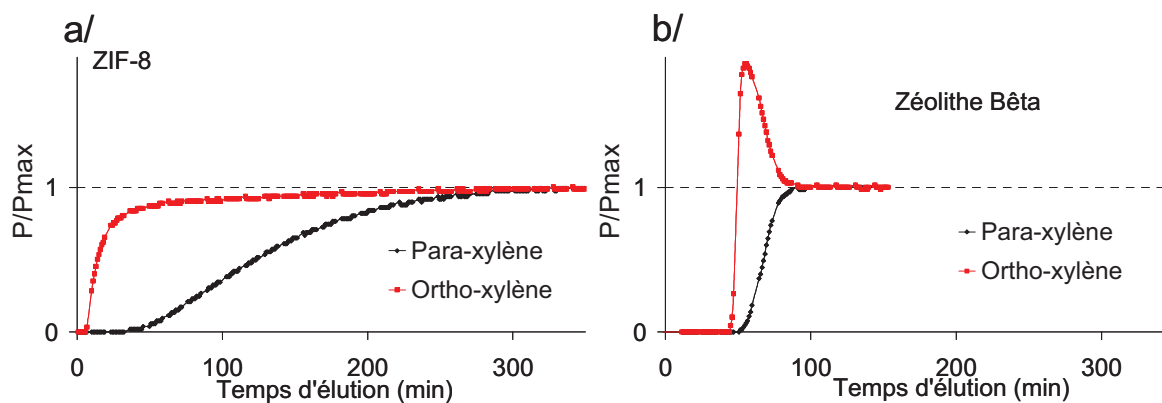


Figure III.10 : courbes de perçage du mélange para-xylène/ortho-xylène en phase gaz à 398 K et 700 Pa sur a/ ZIF-8, b/ zéolithe bêta silicique

L'absence de roll up sur la courbe de l'ortho-xylène et l'étalement de la courbe de perçage du para-xylène dans le cas du ZIF-8 (Figure III.10-a) traduisent un mécanisme de séparation cinétique. L'ouverture étroite des pores du ZIF-8 en est certainement la cause.

Le cas de la zéolithe bêta silicique est très différent, le large roll-up traduit un déplacement des molécules d'ortho-xylène par les molécules de para-xylène. Un arrangement préférentiel du para-xylène dans les canaux de la zéolithe doit en être la raison.

Le Tableau III.2 résume l'ensemble des résultats.

Tableau III.2 : résultats des tests de perçage des couples binaires d'hydrocarbures sur les différents adsorbants à 398 K* en phase gazeuse

		HKUST-1	CPO-27 Ni	ZIF-8	ZIF-76 Zn Chblm	RHO ZMOF	Zéolithe Bêta	NaY
=C8 / nC8	=C8 mmol.cm ⁻³	2,2	1,8	0,6	0,2	0,4	0,9	2,1
	nC8 mmol.cm ⁻³	0,6	0,5	0,6	0,2	0,5	1,0	0,3
	Sélectivité	2,7	3,8	0,9	0,9	1,0	0,7	5,4
PX / nC8	PX mmol.cm ⁻³	1,8	0,8	0,4	0,1	0,7	0,3	2,6
	nC8 mmol.cm ⁻³	1,0	0,4	0,7	0,2	0,5	1,3	0,1
	Sélectivité	1,5	1,6	0,7	0,8	1,5	0,2	27,2
PX / =C8	PX mmol.cm ⁻³	1,2	0,6	0,4	0,1	0,6	0,3	2,2
	=C8 mmol.cm ⁻³	1,5	0,7	0,7	0,2	0,4	1,2	0,2
	Sélectivité	0,7	0,7	0,7	0,9	1,6	0,3	9,6
PX / OX	PX mmol.cm ⁻³	1,2	0,9	0,5	0,2	0,6	1,3	0,9
	OX mmol.cm ⁻³	1,6	2,9	0,2	0,3	0,9	0,7	1,8
	Sélectivité	0,8	0,3	3,9	0,9	0,8	2,1	0,7

avec PX, le para-xylène, OX, l'ortho-xylène, nC8, l'octane et =C8, le 1-octène

* les tests de perçage sur le RHO-ZMOF ont été effectués à 373K et non à 398 K

III-1-2-2. Principale différence entre centres métalliques insaturés et cations de compensation

Nous avons vu dans le sous chapitre précédent que la famille des MOFs possédant des centres métalliques insaturés sépare les hydrocarbures selon des mécanismes similaires à ceux des zéolithes possédant des cations de compensation. La seule grande différence est observée pour la séparation du mélange 1-octène/para-xylène où le HKUST-1 et le CPO-27 Ni adsorbent préférentiellement l'alcène et la NaY et le RHO-ZMOF adsorbent préférentiellement le para-xylène. Les faujasites sont bien connues pour présenter des effets d'arrangement préférentiel des molécules dans leurs pores. Pour s'affranchir de tout effet de confinement des molécules, nous avons effectué des pulses à taux de recouvrement nul de para-xylène et de 1-octène sur la NaY et le CPO-27 Ni. Les résultats des pulses obtenus sur le CPO-27 Ni et la NaY pour le para-xylène et le 1-octène sont regroupés sur la Figure III.11.

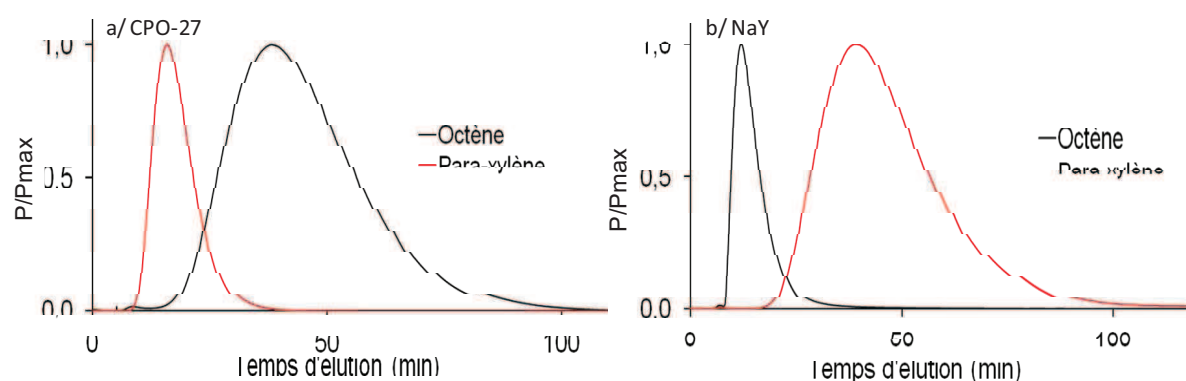


Figure III.11 : pulses de 1-octène et de para-xylène sur a/ le CPO-27 Ni à 473 K et sur b/ la NaY à 523 K

Les pulses montrent clairement qu'à taux de recouvrement nul, la NaY adsorbe toujours préférentiellement le para-xylène (le plus retenu) et le CPO-27 Ni adsorbe toujours préférentiellement le 1-octène. Par conséquent, l'adsorption préférentielle du para-xylène dans la NaY n'est pas due à un effet d'arrangement des molécules à fort taux de remplissage : la position des cations de compensation à l'intérieur de la porosité de la faujasite permet certainement une interaction plus aisée entre le noyau aromatique du para-xylène et le cation Na^+ .

Dans le cas du CPO-27 Ni, les résultats des pulses montrent une meilleure adsorption du 1-octène que du para-xylène. Une interaction spécifique plus marquée avec le 1-octène plutôt qu'avec le para-xylène doit s'établir. Pour essayer de l'identifier, nous avons étudié l'adsorption de ces deux molécules par analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier). Pour ce faire, une pastille de CPO-27 Ni est directement activée dans l'appareil. Le

spectromètre enregistre le spectre infra-rouge du matériau tel quel puis après injections d'adsorbat (1-octène ou para-xylène deutéré sur les groupes méthyles) sous forme gazeuse. Les zones des spectres de 400 cm^{-1} à 2600 cm^{-1} ne sont pas interprétables à cause des bandes de réseau du matériau et par conséquent, seuls les enregistrements des spectres de 3200 à 2600 cm^{-1} (zone de vibrations caractéristiques des liaisons CH) sont présentés (Figure III.12).

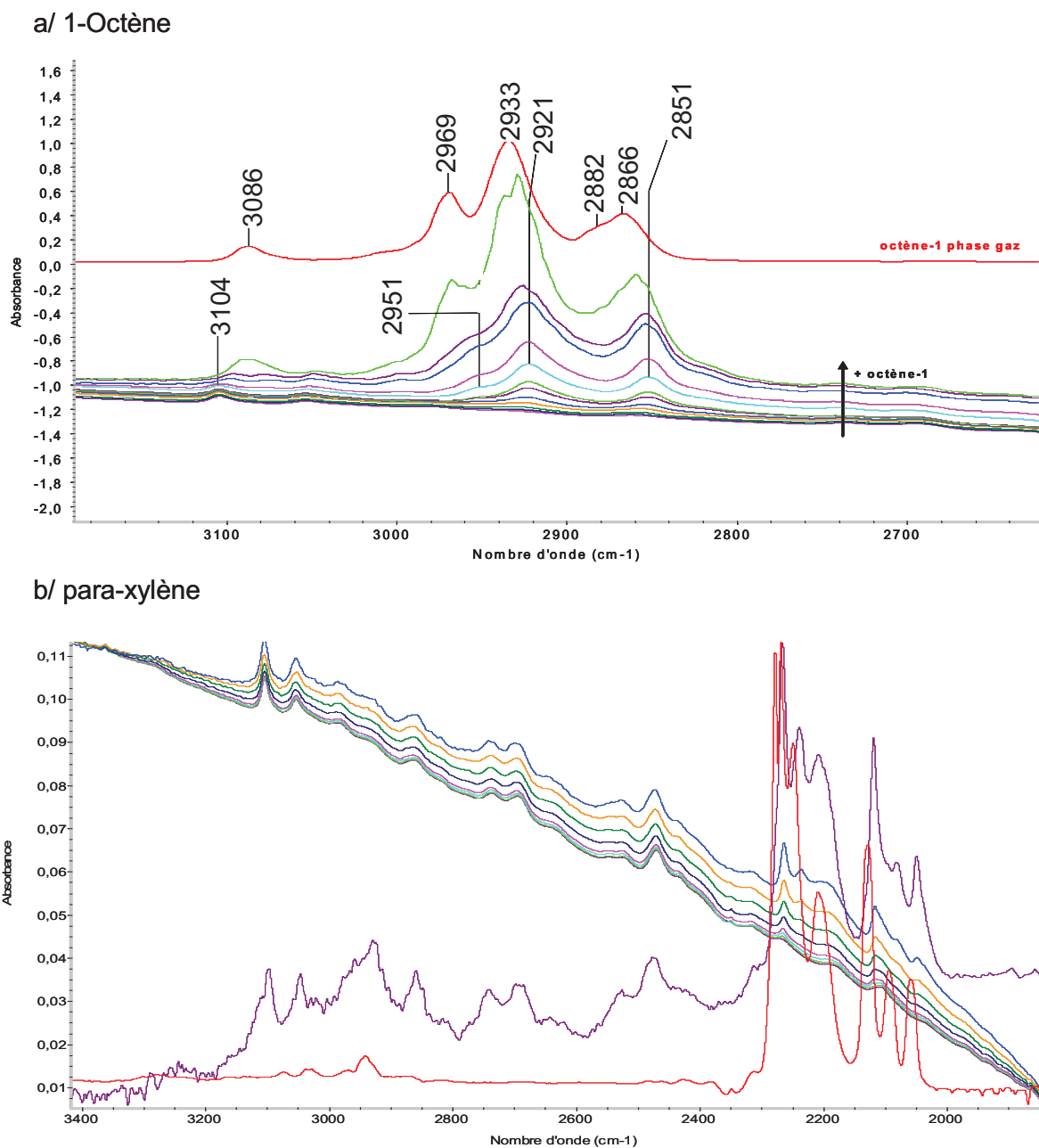


Figure III.12 : suivi IRTF de l'adsorption a/ du 1-octène et b/ du para-xylène-d6 sur le CPO-27 Ni

Les spectres de couleur rouge représentent l'analyse des adsorbats en phase gaz et les spectres d'autres couleurs représentent les spectres du CPO-27 Ni après injection d'adsorbat jusqu'à atteinte de la saturation. Dans le cas de l'adsorption du 1-octène, il est possible d'observer un

déplacement des bandes de vibration ν_{CH} de l'alcène de 3086 cm^{-1} (phase gaz) à 3104 cm^{-1} ainsi qu'un déplacement des bandes ν_{CH_2} et ν_{CH_3} (entre 2850 et 2970 cm^{-1}) : l'alcène interagit clairement avec le CPO-27 Ni. Lorsque le taux de remplissage des pores du CPO-27 Ni augmente, les fréquences de vibration du 1-octène se rapprochent des valeurs des fréquences obtenues en phase gaz ce qui montre une diminution des interactions adsorbant / adsorbant. Lors des tests d'adsorption de para-xylène, aucun déplacement des bandes de vibration ν_{CD_3} n'est observé. Il est possible que le para-xylène ne puisse pas s'approcher suffisamment près du centre métallique insaturé des MOFs pour pouvoir interagir de manière forte avec ce dernier. Il semblerait donc que le centre métallique insaturé soit plus accessible à la double liaison du 1-octène plutôt qu'au noyau aromatique du para-xylène. Cette hypothèse a pu être vérifiée par des calculs de DFT menés à l'IFP. La Figure III.13 est issue de ces calculs et représente la position d'une molécule d'éthylène et d'une molécule de benzène dans les pores du CPO-27 Ni.

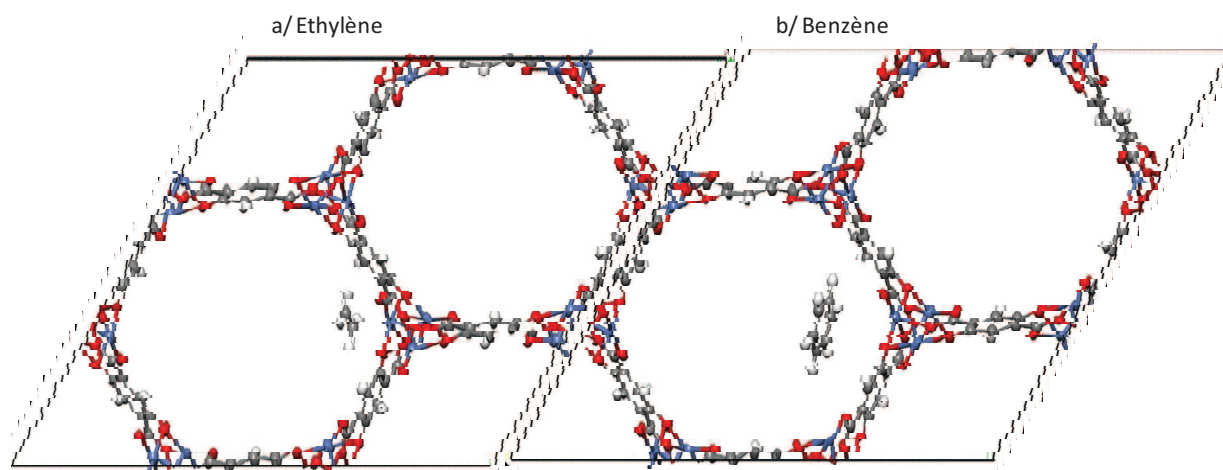


Figure III.13 : position de a/ l'éthylène et b/ du benzène dans les pores du CPO-27 Ni calculée par DFT

Les calculs ont permis de déterminer qu'une molécule d'éthylène se positionne à une distance de $2,393\text{ \AA}$ du centre métallique Ni alors que le benzène se positionne à une distance de $4,270\text{ \AA}$.

III-1-2-3. Différences entre matériaux polaires et apolaires

Les résultats des perçages binaires en phase gaz ont montré qu'un matériau polaire adsorbe préférentiellement le 1-octène (HKUST-1 et CPO-27) ou le para-xylène (NaY et RHO-ZMOF) et inversement un matériau non polaire adsorbe préférentiellement l'octane (ZIFs et zéolithe bêta).

Les centres métalliques insaturés ou les cations de compensation vont donner lieu à des interactions spécifiques avec le noyau aromatique du para-xylène ou avec la double liaison du 1-octène. Dans le cas des matériaux apolaires, aucune interaction spécifique ne doit s'établir; on s'attend donc à ce que les molécules soient éluées en fonction de leur point d'ébullition. Par conséquent, il apparaît normal que l'octane soit adsorbé préférentiellement dans le mélange 1-octène/octane. Néanmoins, les points d'ébullition ne peuvent pas expliquer que l'octane ou l'octène soit adsorbé préférentiellement au para-xylène. Tout laisse à penser qu'un effet de confinement inverserait l'ordre d'éluition à fort taux de remplissage en permettant un meilleur arrangement des molécules linéaires dans les pores en comparaison de l'arrangement pouvant être obtenu avec le para-xylène. Mais une série de pulses d'octane, de 1-octène et de para-xylène sur la zéolithe bêta silicique et le ZIF-76 (Zn ChbIm) montrent clairement qu'à taux de recouvrement nul, l'octane et l'octène sont toujours adsorbés préférentiellement au para-xylène (Figure III.14).

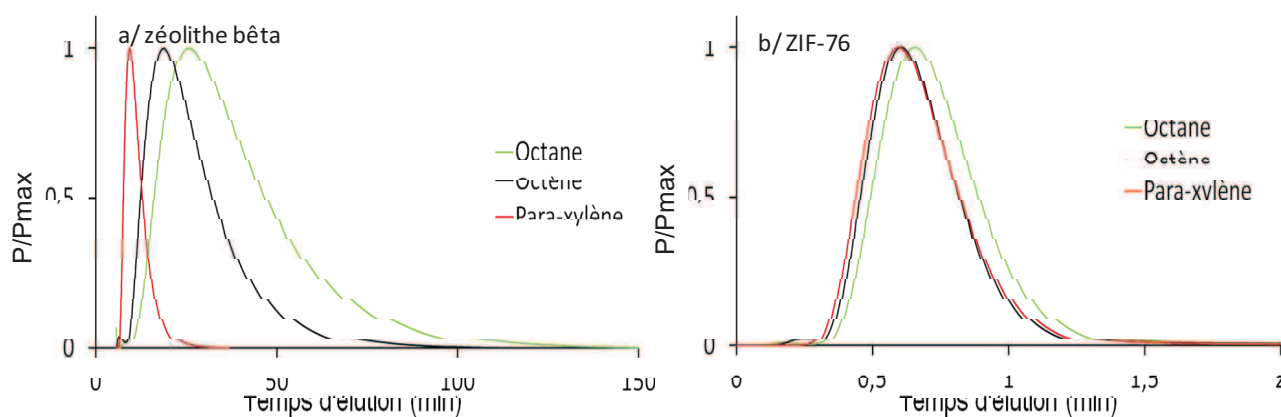


Figure III.14 : pulses de para-xylène, de 1-octène et de para-xylène sur a/ la zéolithe bêta et sur b/ le ZIF-76 (Zn ChbIm) à 473 K

L'adsorption préférentielle de l'octane et du 1-octène par comparaison avec le para-xylène à taux de recouvrement nul, montre que les interactions adsorbats/adsorbants favorise clairement l'adsorption des alcanes et que l'ordre d'éluition ne peut être expliqué par des effets de confinement. Il est possible que les flexibilités supérieures de l'octane et du 1-octène permettent à leurs atomes de carbone de s'approcher plus près des atomes des charpentes que ceux du PX ce qui pourrait favoriser les interactions non spécifiques.

Il est également intéressant de noter la différence entre les temps de rétention des pulses de la zéolithe bêta silicique et du ZIF-76 (Zn ChbIm). Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la faible rétention du ZIF-76 :

- les courbes de perçage du ZIF-76 semblent montrer que les trois molécules (octane, octène et para-xylène) rentrent et diffusent aisément dans la porosité. Mais, pourtant, le diamètre théorique d'ouverture des pores est inférieur à la taille du para-xylène. Il est donc possible que la porosité du ZIF-76 ne s'ouvre que pour une certaine pression partielle d'adsorbat et que nos pulses ne permettent pas d'injecter la quantité suffisante de molécules pour que cette ouverture ait lieu.
- la porosité du ZIF-76 est constituée de cages alors que celle de la zéolithe bêta est constituée de canaux. Il est donc possible que la forme des canaux de la zéolithe permette de maximiser les interactions non spécifiques d'où une élution plus rapide des composés dans le ZIF-76.

III-1-2-4. Influence de la nature du centre métallique insaturé

Nous avons vu que la présence des centres métalliques insaturés dans les MOFs permettait à ces matériaux de séparer la majorité de nos couples d'hydrocarbures selon des mécanismes de séparation proches de ceux des zéolithes. Nous avons donc poursuivi notre étude en étudiant l'influence que pourrait avoir la nature du centre métallique insaturé sur les séparations des hydrocarbures. Cette influence a été étudiée avec les séparations 1-octène/octane et para-xylène/ortho-xylène sur différents isomorphes du CPO-27/MOF-74 synthétisés avec du nickel, du zinc, du cobalt ou encore du magnésium. Le tableau suivant regroupe les sélectivités obtenues dans chacun des cas (Tableau III.3).

Tableau III.3 : résultats des tests de perçage des couples binaires d'hydrocarbures 1-octène/octane et para-xylène/ortho-xylène à 398 K sur les différents isomorphes de CPO-27/MOF-74

			CPO-27 Ni	MOF-74 Co	MOF-74 Zn	MOF-74 Mg
=C8 / nC8	=C8	mmol.cm ⁻³	1,8	3,1	2,6	0,9
	nC8	mmol.cm ⁻³	0,5	0,9	1,2	0,4
	Sélectivité		3,8	3,0	2,5	2,3
PX / OX	PX	mmol.cm ⁻³	0,9	1,0	1,4	0,6
	OX	mmol.cm ⁻³	2,9	2,2	3,3	1,4
	Sélectivité		0,3	0,4	0,4	0,6

Dans le cas des deux séparations, il est possible de constater que la nature du centre métallique possède une influence similaire sur les deux séparations. Le matériau le plus sélectif s'avère être le CPO-27 Ni suivi dans l'ordre du MOF-74 Co, MOF-74 Zn et enfin du MOF-74 Mg. Bien que mis en évidence, cette influence de la nature du centre métallique n'a pas pu encore être complètement explicitée.

III-1-3. Séparation CO₂/CH₄

Nous avons mis en évidence que la nature du centre métallique insaturé possède une influence sur la séparation des molécules. Il serait également intéressant de voir si les centres métalliques saturés présentent les mêmes particularités. Deux isomorphes du ZIF-76 synthétisés avec du zinc et du cobalt comme source métallique sont testés en séparation CO₂/CH₄. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : influence de la nature des centres métalliques saturés sur la sélectivité CO₂/CH₄ obtenue par perçage à 203 K sur deux isomorphes du ZIF-76

			ZIF-76 Zn ChbIm	ZIF-76 Co Zn ChbIm
CO ₂ /CH ₄	CO ₂	mmol.cm ⁻³	0,3	0,3
	CH ₄	mmol.cm ⁻³	0,1	0,1
	Sélectivité		2,3	2,4

La nature du centre métallique du ZIF-76 n'a pas d'influence sur la séparation CO₂/CH₄.

Le ZIF-76 est initialement synthétisé en utilisant un mélange d'imidazole et de 5-chlorobenzimidazole. En appliquant un protocole de synthèse optimisé, il est possible de synthétiser ce matériau avec un groupement méthyl (MebIm), bromo (BrbIm) ou encore nitro (NibIm) à la place du groupement chloro (ChbIm). Tous ces matériaux ont été testés en séparation CO₂/CH₄ afin d'étudier l'influence du groupement organique sur la séparation (Tableau III.5).

Tableau III.5 : résultats de séparation CO₂/CH₄ obtenus par perçage à 203 K sur les différents isomorphes du ZIF-76

			ZIF-76 Zn ChbIm	ZIF-76 Zn BrbIm	ZIF-76 Zn MebIm	ZIF-76 Zn NibIm
CO ₂ /CH ₄	CO ₂	mmol.cm ⁻³	0,3	0,4	0,3	-
	CH ₄	mmol.cm ⁻³	0,1	0,1	0,1	-
	Sélectivité		2,3	2,7	2,4	6,5

Les ZIF-76 possédant un groupement chloro, bromo et méthyl séparent le CO₂ / CH₄ avec une sélectivité proche de 2,5. Seul le ZIF-76 avec le groupement nitro se démarque avec une sélectivité de 6,5. Le groupement nitro doit considérablement augmenter les interactions spécifiques avec le CO₂ et non avec le CH₄.

III-1-4. Discussion

Grâce à nos résultats, il est possible de dire que polarité de l'adsorbant est critique pour l'ordre d'élution des composés aromatiques. A l'exception de la séparation 1-octène/para-xylène, les adsorbants possédant des centres métalliques insaturés ont un comportement similaire aux adsorbants possédant des cations de compensation. La polarité induite par les centres métalliques insaturés ou par les cations de compensation permettent une interaction privilégiée entre l'insaturation des hydrocarbures et l'adsorbant. Ainsi, les matériaux tels que le HKUST-1, le CPO-27 Ni, le RHO-ZMOF et la NaY adsorberont préférentiellement l'oléfine dans le cas d'un mélange alcane/alcène ou bien le composé aromatique d'un mélange alcane/xylène. La plus grande sélectivité de la NaY pour les séparations mettant en jeu des interactions polaires est attribuée à la grande polarité de son cation de compensation qu'on suppose supérieure à celle des centres métalliques insaturés. La séparation d'un mélange alcène/aromatique présente néanmoins une particularité : le composé adsorbé préférentiellement par les MOFs à centres métalliques insaturés est l'alcène et non la molécule aromatique. Ceci est attribué au fait que la position du cation de compensation situé à l'intérieur de la porosité lui permet une interaction privilégiée entre le cation et le noyau aromatique de la molécule qui va pouvoir s'approcher très près du cation de compensation. A l'inverse, dans le cas des MOFs tels que le HKUST-1 ou le CPO-27 Ni, les centres métalliques insaturés sont situés dans la charpente du MOF et ne permettent pas une interaction aussi directe avec le noyau aromatique d'un hydrocarbure. Par conséquent, les centres métalliques insaturés du HKUST-1 ou du CPO-27 Ni sont plus accessibles à la double liaison du 1-octène et interagiront préférentiellement avec l'insaturation de l'alcène plutôt qu'avec le noyau aromatique des xylènes.

Les matériaux peu ou pas polaires tels que le ZIF-8, le ZIF-76 (Zn ChbIm) ou encore la zéolithe bêta silicique ne mettent pas en jeu les mêmes interactions spécifiques. Ils adsorberont préférentiellement l'octane dans un mélange octane/1-octène car l'octane possède un point d'ébullition supérieur au 1-octène et l'alcane ou l'alcène respectivement dans un mélange octane/para-xylène ou encore 1-octène/para-xylène. Il est possible que la flexibilité supérieure de l'octane ou de l'octène permette de maximiser les interactions non spécifiques avec l'adsorbant. Cette hypothèse permettrait d'expliquer la plus grande sélectivité de la zéolithe bêta pour ce type de séparation. En effet, la porosité de la zéolithe bêta est unidimensionnelle, c'est-à-dire que le nombre d'atomes constituant la paroi du pore est supérieur à celui des cages et donc que les interactions de Van der Waals sont d'autant plus

favorisées. Une étude similaire menée par Yu et al. montrent que la silicalite-1 adsorbe préférentiellement les alcanes dans un mélange alcane/benzène et inversement que la NaY adsorbe préférentiellement le benzène dans le même mélange.¹ Les auteurs expliquent ces sélectivités par les chaleurs d'adsorption supérieures des alcanes dans la silicalite-1 et la chaleur d'adsorption supérieure du benzène dans les faujasites de type X.²⁻⁵

La zéolithe bêta silicique possède également un comportement spécial vis à vis de la séparation para-xylène/ortho-xylène car cette dernière adsorbe préférentiellement le para-xylène. La courbe de perçage d'ortho-xylène présente un large effet roll up qui montre que le para-xylène déplace l'ortho-xylène adsorbé et les pentes des courbes de perçage montrent qu'il n'y a pas de problème de diffusion. Le mécanisme de séparation mis en jeu est donc thermodynamique. Il est possible que la linéarité de la molécule de para-xylène permette un meilleur arrangement de ce dernier dans les canaux de la zéolithe bêta.

Quant aux ZIFs, les courbes de perçage montrent clairement que le paraxylène rentre dans les pores des matériaux aussi bien dans le ZIF-8 que dans le ZIF-76 (Zn ChbIm). Ce résultat est surprenant car les ouvertures théoriques des pores du ZIF-8 et du ZIF-76 (Zn ChbIm) sont respectivement de 3,4 et 5,4 Å.^{6,7} Cependant, il a déjà été reporté dans la littérature que les ligands organiques de certains ZIFs pouvaient avoir un tilt (modification de l'orientation des ligands) sous de fortes pressions (1,47 GPa) leur permettant d'agrandir le diamètre d'ouverture des pores.⁸ Il semble probable que cette flexibilité de l'ouverture soit à l'origine de la sélectivité du ZIF-8 en faveur du para-xylène lors d'un mélange para-xylène/ortho-xylène. L'ouverture des cages du ZIF-8 est suffisamment flexible pour accommoder le paraxylène mais ne l'est pas suffisamment pour permettre à l'ortho-xylène de diffuser librement dans ses pores. A l'inverse, la flexibilité et l'ouverture plus importantes de la porosité du ZIF-76 (Zn ChbIm) permet à la fois l'adsorption du para-xylène et de l'ortho-xylène sans limitation diffusionnelle et par conséquent, le ZIF-76 (Zn ChbIm) adsorbe préférentiellement l'ortho-xylène tout comme les autres structures à larges pores (CPO-27 Ni, le HKUST-1).

La forme et la polarité des pores de l'adsorbant ont donc une importance notable sur l'ordre d'élution d'un mélange d'hydrocarbures. Mais il est également intéressant de noter l'influence de la nature de chacune des entités qui la constitue. Les tests de séparation menés sur les différents isomorphes du CPO-27 montrent que le facteur de sélectivité peut varier en fonction de la nature du centre métallique insaturé. Ainsi le CPO-27 à base de nickel s'avère être l'isomorphe le plus sélectif et le CPO-27 à base de magnésium le moins sélectif. Il n'est pas encore possible de donner une explication définitive concernant ces différences

d'adsorption mais il semblerait que l'influence de l'entité inorganique des MOFs ne soit visible que dans le cas des matériaux possédant des centres métalliques insaturés. L'étude des perçages CO₂/CH₄ sur deux isomorphes du ZIF-76 (centres métalliques saturés) à base de cobalt ou de zinc montrent que les deux matériaux possèdent des sélectivités semblables. Les résultats obtenus expérimentalement sur ces deux matériaux coïncident bien avec ceux reportés par Perez-Pellitero et al. qui montrent par modélisation moléculaire que le centre métallique du ZIF-76 est trop éloigné de la surface des pores pour que la nature du métal puisse avoir une réelle influence sur le facteur de sélectivité.⁹ En revanche, la structure du ZIF-76 reportée par Yaghi et al. montre clairement que les groupements chloro du ligand organique peuvent pointer à l'intérieur de la porosité du composé. Il est intéressant de noter que la substitution du groupement chloro par un groupement méthyle ou bromo ne change en rien la sélectivité obtenue pour une séparation CO₂/CH₄ qui reste proche de 2,5. Mais la substitution du groupement chloro par un groupement nitro montre une nette amélioration du facteur de sélectivité qui devient égal à 6,5. Dans ce cas bien précis, le groupement nitro permet d'augmenter la polarité de la structure du ZIF-76 par rapport à celle du ZIF-76 synthétisé avec du chlore ce qui se traduit par une interaction beaucoup plus importante entre le moment quadripolaire du CO₂ et la structure du ZIF-76. A l'inverse, l'augmentation de la polarité de la structure du ZIF-76 n'influence en rien l'adsorption entre le méthane et la structure qui sont des interactions non spécifiques. Nos résultats concernant l'effet positif du groupement nitro sur la sélectivité CO₂/CH₄ sont en accord avec ceux rapportés par le groupe de Yaghi sur des ZIF à topologie GME.¹⁰

III-2. Utilisation des MOFs dans des séparations industrielles

III-2-1. Adsorption et séparation des isomères de xylène

III-2-1-1. Contexte de l'étude

La séparation des isomères de xylène est une des séparations les plus intéressantes en pétrochimie. Le para-xylène est utilisé comme précurseur dans la synthèse de polyester ou de polyéthylène téréphtalate. La similarité des points d'ébullition des différents isomères para-xylène (PX), méta-xylène (MX), ortho-xylène (OX) et éthyl-benzène (EB) rend difficile l'isolation du PX avec une grande pureté (Tableau III.5).

Chapitre III. Résultats

Tableau III.6 : principales caractéristiques des isomères de xylène

	Para-xylène	Méta-xylène	Ortho-xylène	Ethyl-benzène
Point d'ébullition (°C)	138,37	139,12	144,41	136,19
Moment dipolaire (D) ¹¹	0,0	0,36 (liquide)	0,62 (gaz)	0,58 (gaz)
Longueur des molécules (Å)	9,8	8,6	8,7	-
Largeur des molécules (Å)	6,7	7,9	-	-
Épaisseur des molécules (Å)	4,0	4,0	4,0	-
Diamètre cinétique (Å)	6,7	7,1	7,4	6,0
Densité à 25 °C	0,858	0,861	0,876	0,867
Polarisabilité α (cm ³)	14,1	14,9	-	

Plusieurs procédés basés sur la cristallisation ou l'adsorption ont été employés pour produire le PX, mais les procédés d'adsorption sont souvent préférés pour la grande pureté du PX produit.^{12,13} Les deux principaux procédés de séparation des isomères de xylène ont été développés par l'IFP (Eluxyl) et UOP (Parex). Ces deux procédés utilisent des unités d'adsorption de type lit mobile simulé et récupèrent le PX avec une pureté supérieure à 99 %. La charge initiale d'isomères de xylène provient de l'unité catalytique d'isomérisation et contient entre 20 et 23 % de PX. Compte tenu de la faible teneur de PX dans la charge initiale, il est préférable d'adsorber préférentiellement le PX plutôt que l'inverse pour un gain de productivité. L'adsorption préférentielle des 80% de la charge constituée des autres isomères obligerait un cyclage (adsorption-désorption) beaucoup plus fréquent. Par conséquent, les procédés de séparation des isomères de xylène emploient systématiquement des adsorbants para-sélectifs. Ce type d'adsorbants est très difficile à obtenir car le faible point d'ébullition et le faible moment dipolaire du PX rendent difficile l'adsorption préférentielle du PX par un adsorbant (cf. chapitre III-1-4. du manuscrit). Les adsorbants industriels utilisés sont des zéolithes de type faujasite où des effets d'arrangement des molécules (effets entropiques) permettent d'obtenir un adsorbant para-sélectif (BaX). Ces arrangements étant très subtils, il est très difficile de les prédire.¹⁴

Après avoir séparé le PX, le reste de la charge peut être traité dans un autre lit mobile simulé pour séparer le MX de l'OX et de l'EB. Pour ce faire la zéolithe NaY qui est méta-sélective est utilisée.¹⁵⁻¹⁷ La méta-sélectivité de la NaY est également due à des effets entropiques qui

permettent un réarrangement préférentiel des molécules de méta-xylène dans les pores.¹⁸ Compte tenu du nombre limité de zéolithes, de nombreuses études se sont consacrées à essayer de trouver de nouveaux adsorbants dans de nouvelles familles de matériau telles que la famille des MOFs. Compte tenu du nombre limité de zéolithes, de nombreuses études se sont consacrées à essayer de trouver de nouveaux adsorbants dans de nouvelles familles de matériau telles que la famille des MOFs.¹⁹⁻²³ A ce jour, seul le MOF-monoclinic s'est avéré être para-sélectif, mais la faible porosité de ce matériau ne permet de l'utiliser dans des procédés, tous les autres étant ortho-sélectifs.²³

Dans cette études nous avons testé le HKUST-1, le CPO-27 Ni et le ZIF-8 (adsorption en corps purs puis en séparation de mélanges de PX, MX, OX et EB) et avons comparés les résultats obtenus avec ceux de la faujasite industrielle NaY.

III-2-1-2. Isothermes d'adsorption des isomères de xylène

III-2-1-2-1. Isothermes de type V et leurs conséquences sur la forme des échelons de perçage

Les isothermes de PX sur le HKUST-1 sont présentées sur la Figure III.15. Sur cette figure, comme sur les suivantes, les flèches représentent les pentes des isothermes obtenues par la méthode des pulses et les points représentent les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre obtenues par la méthode des échelons. Pour des températures de 398 K, 423 K et 448 K, les isothermes de PX sur le HKUST-1 sont de type I (Figure III.15), caractéristiques des matériaux poreux.

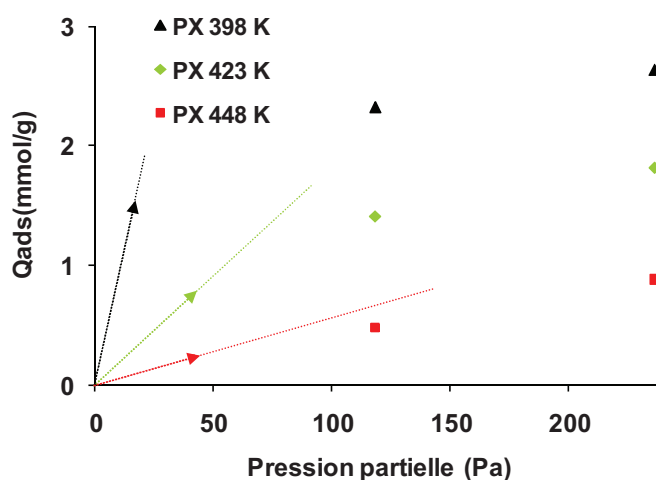


Figure III.15 : influence de la température sur les isothermes d'adsorption du para-xylène sur le HKUST-1

En revanche, bien que microporeux, le CPO-27 ne présente pas toujours des isothermes de types I. Notamment, nous avons remarqué une influence très particulière de la température sur la forme des isothermes tracées sur le CPO-27 (Figure III.16).

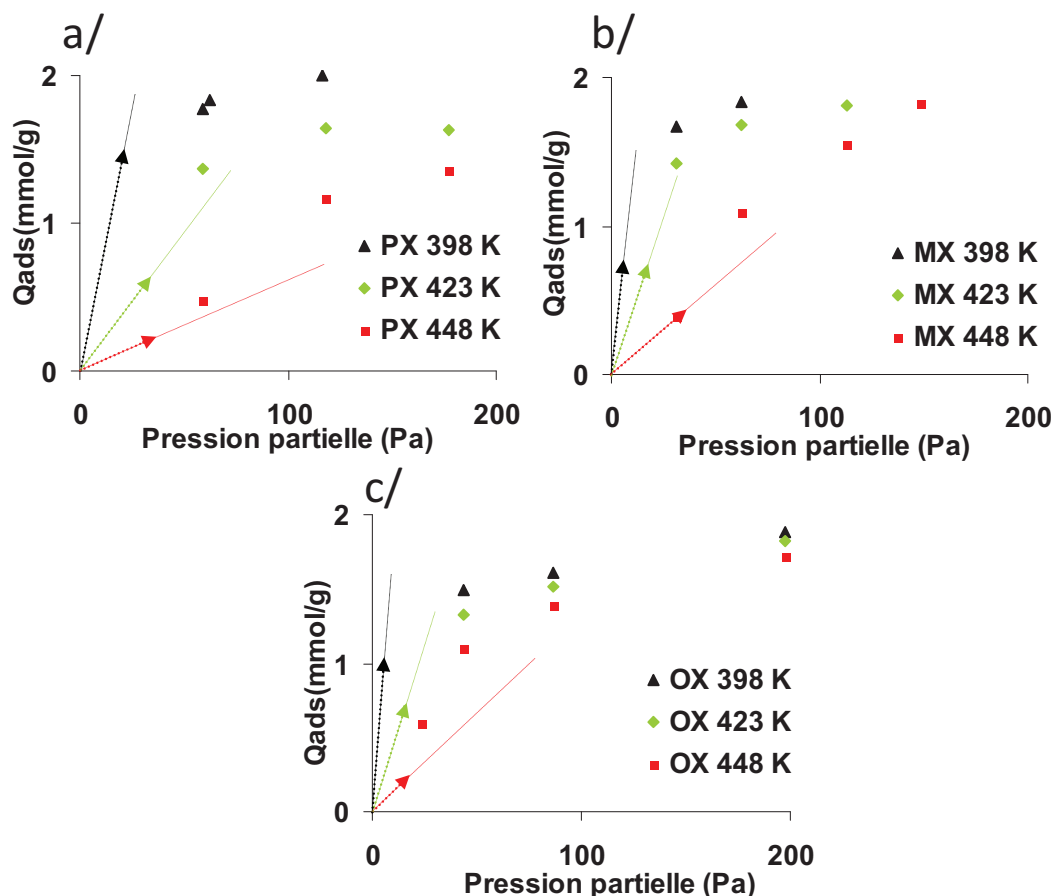


Figure III.16 : influence de la température sur les isothermes d'adsorption sur le CPO-27 Ni a/ du PX, b/ du MX et c/ de l'OX

Les isothermes d'adsorption des isomères de xylène à 398 K sur le CPO-27 Ni semblent être des isothermes de type I alors que les isothermes à 423 K et 448 K sont de type V, caractéristique d'un phénomène de condensation. Or, la littérature explique qu'une augmentation de la température d'adsorption défavorise le phénomène de condensation et décale la zone linéaire de l'isotherme à une gamme de pression partielle plus importante.²⁴ Ainsi nous supposons que l'isotherme à 398 K est également de type V, mais que notre banc de perçage ne permet pas d'obtenir des échelons à des pressions partielles suffisamment basses pour observer la cassure de l'isotherme.

Certains des échelons obtenus pour tracer les isothermes de xylène sur le CPO-27 Ni présentent une marche et sont similaires aux échelons d'isobutane simulés par Hartmann et

al.²⁵ Pour étudier plus en détails ce phénomène, des essais à des pressions partielles et des températures variables ont été effectués (Figure III.17).

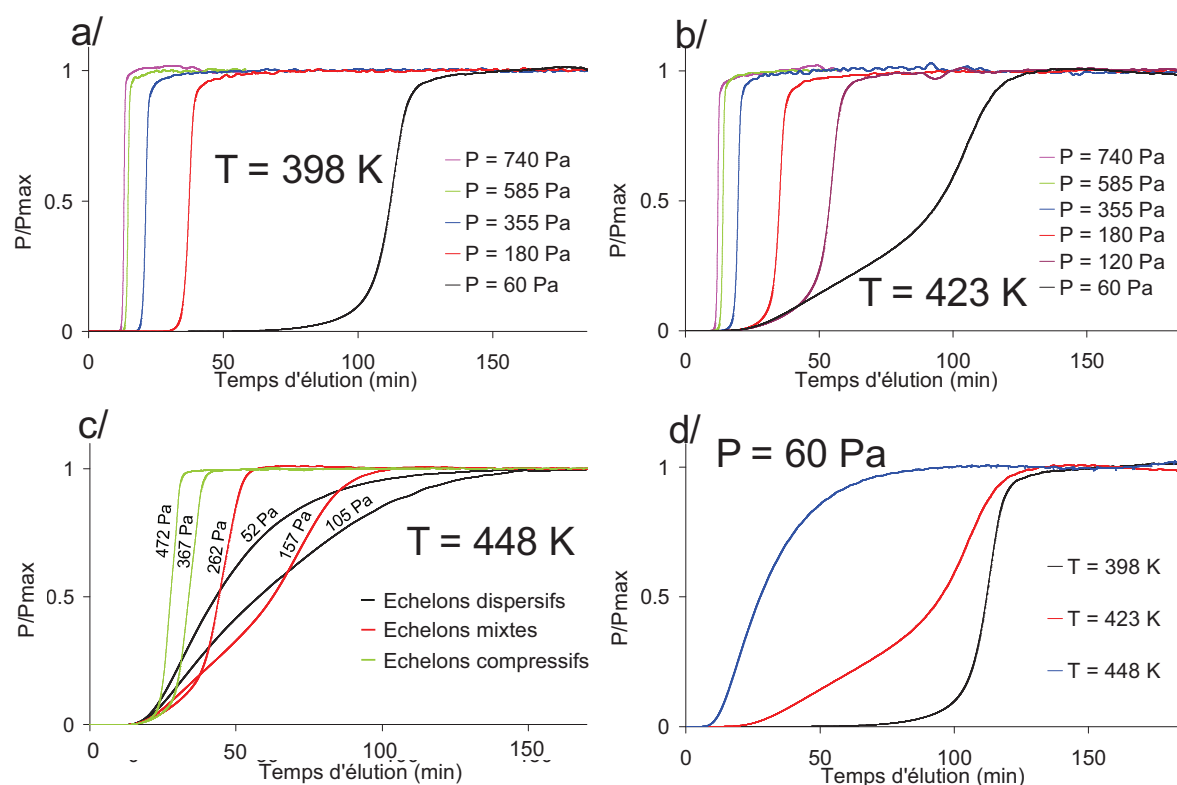


Figure III.17 : échelons de PX obtenus sur le CPO-27 Ni pour différentes pressions partielles à a/ 398 K, b/ 423 K, c/ 448 K et en fonction de la température pour d/ 60 Pa

A une température de 448 K, l'isotherme obtenue est une isotherme de type V (Figure III.16-a). Les échelons obtenus pour tracer cette isotherme peuvent être classés en trois catégories :

⇒ **des échelons compressifs** obtenus pour des pressions partielles de 262 Pa à 367 Pa. Ces échelons sont bien symétriques, et sont caractéristiques d'une isotherme favorable (isotherme concave),

⇒ **des échelons dispersifs** obtenus pour des pressions partielles de 52 Pa et de 105 Pa. Ces échelons sont représentatifs d'une isotherme défavorable (isotherme convexe),

⇒ des échelons à la fois compressifs pour de fortes pressions relatives et dispersifs pour de faibles pressions relatives obtenus pour des pressions de 157 Pa et 262 Pa. Ces échelons sont appelés **échelons mixtes** dans ce manuscrit.

Nous avons vu dans la partie bibliographique (chapitre II) que la forme des échelons compressifs ou dispersifs pouvait être expliquée par la forme de l'isotherme. Dans le cas d'une isotherme de type V, l'isotherme est d'abord convexe par rapport à l'axe des pressions

partielles puis devient concave et par conséquent, l'échelon résultant doit présenter une cassure puisqu'il devrait être dispersif pour les faibles pressions puis compressif pour les fortes pressions. Il est important de garder à l'esprit que lors d'un échelon, l'adsorbant est balayé par une pression partielle croissante passant de 0 à la pression de l'échelon en passant par toutes les pressions intermédiaires. Ainsi lors de l'injection en continu d'une pression partielle de 157 Pa, la partie basse de l'échelon obtenue pour le balayage des pressions partielles de 0 Pa jusqu'à la cassure de l'isotherme se traduira par un échelon dispersif et la partie haute de l'échelon obtenu pour le balayage des pressions partielles de la cassure jusqu'à 157 Pa se traduira par un échelon compressif (Figure III.18).

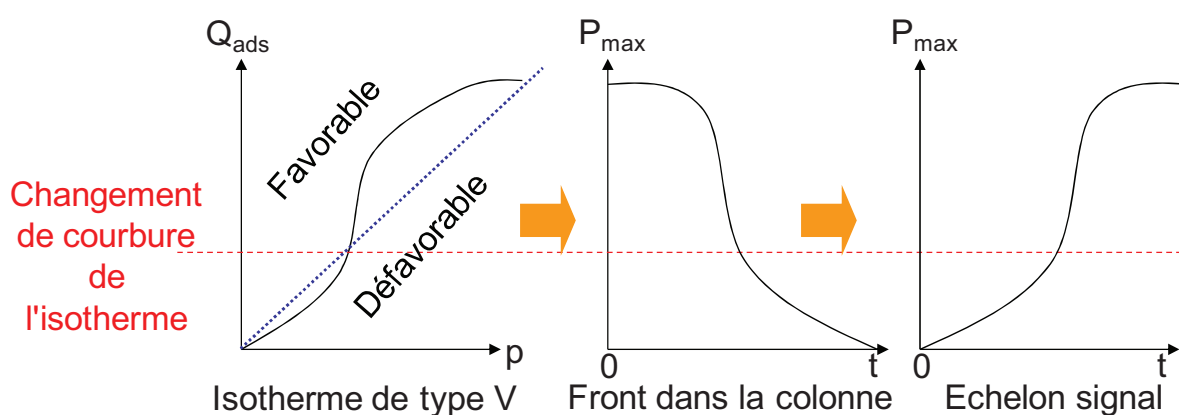


Figure III.18 : influence de la cassure d'une isotherme de type V sur la forme d'un échelon.

A partir des échelons mixtes, il est possible de recalculer la pression à laquelle le changement de courbure de l'isotherme apparaît en dérivant l'échelon. Ainsi, pour l'échelon à 157 Pa (Figure III.17-c), il est possible de conclure que l'isotherme à 448 K présente un changement de pente pour une pression partielle de 66 Pa en PX. Ainsi lorsqu'on injecte des échelons présentant des pressions partielles inférieures à celle du changement de courbure (échelon à 52 Pa), nous enregistrons des perçages de type dispersifs caractéristiques d'une isotherme convexe. Néanmoins, l'échelon à 105 Pa est dispersif bien que ce dernier soit tracé à une pression partielle supérieure à la pression de cassure de l'isotherme. La pression de 105 Pa est certainement trop proche de celle du changement de courbure de l'isotherme, et par conséquent, la cassure de l'échelon apparaîtra pour une pression relative de l'échelon trop proche de la saturation pour pouvoir être observée. Inversement, lorsqu'on injecte des échelons présentant des pressions partielles très supérieures à la pression de changement de courbure de l'isotherme, la partie dispersive des échelons se trouve très réduite par rapport à la partie compressive ce qui explique qu'on n'observe pas de marche dans les échelons obtenus pour des pressions partielles en PX supérieures ou égales à 367 Pa.

Pour une température de 423 K sur la Figure III.17-b, il est possible d'observer les échelons compressifs (obtenus pour des pressions partielles de 180 Pa, 355 Pa, 585 Pa et 740 Pa) et des échelons mixtes (obtenus pour des pressions partielles de 60 Pa et 120 Pa). Les échelons mixtes ont permis de calculer que le changement de courbure de l'isotherme a lieu pour une pression partielle de 22 Pa. Cette pression étant relativement faible, il n'a pas été possible d'observer d'échelons dispersifs avec notre appareillage.

A 398 K, il n'est pas possible d'observer l'isotherme de type V (Figure III.17-a) car le point de changement de courbure de l'isotherme se fait à des pressions très faibles et par conséquent tous les échelons résultants sont de type compressif.

L'influence de la température sur la pression partielle à laquelle se passe le changement de courbure d'une isotherme de type V est très bien illustrée par la Figure III.17-d. Pour une même pression partielle de 60 Pa, l'échelon obtenu à 448 K est dispersif, celui obtenu à 423 K est mixte et l'échelon obtenu à 398 K est compressif.

III-2-1-2-2. Comparaison des isothermes d'adsorption des isomères de xylène sur le HKUST-1, le CPO-27, le ZIF-8 et la NaY.

Les isothermes à 398 K des isomères PX, MX et OX sur les différents matériaux sont regroupées sur la Figure III.19.

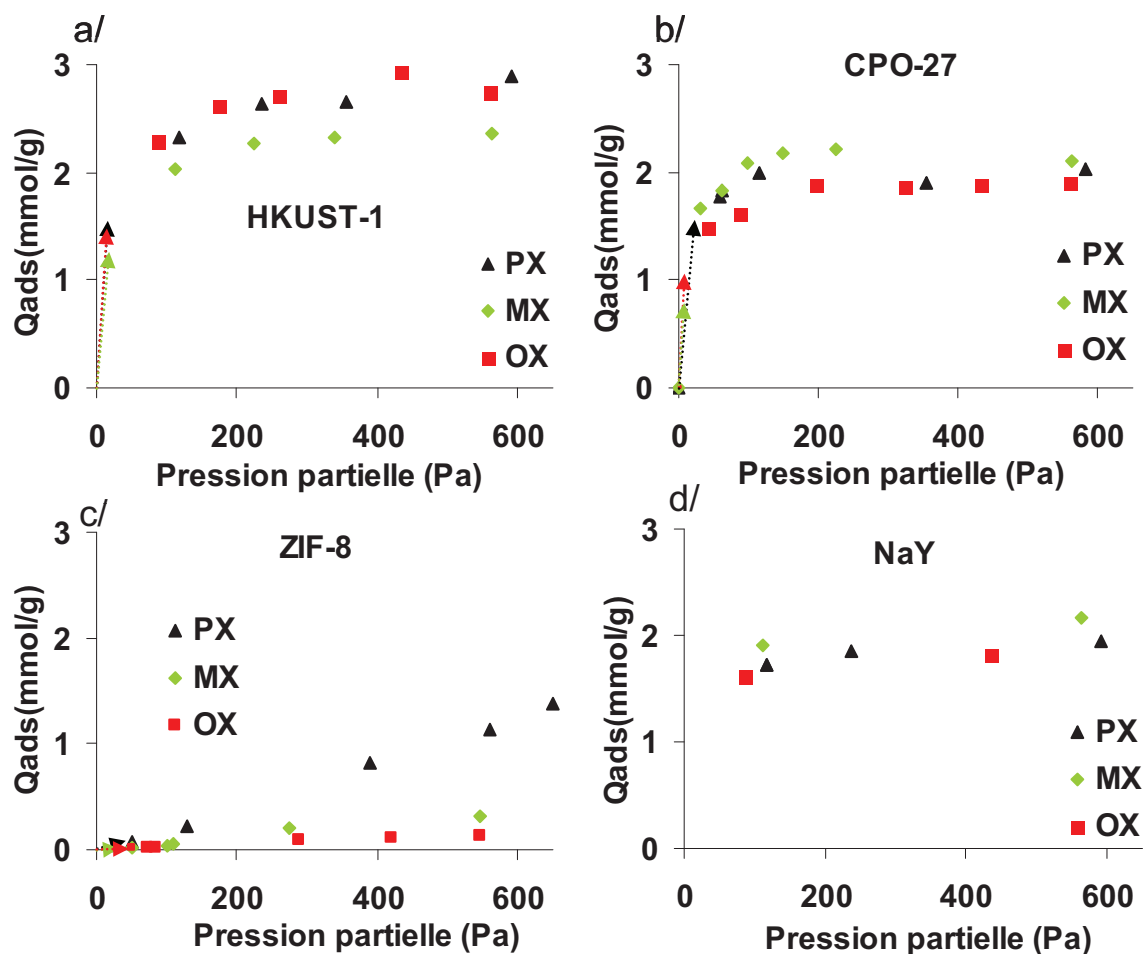


Figure III.19 : isothermes d'adsorption des isomères de xylène à 398 K sur a/ HKUST-1, b/ CPO-27 Ni, c/ ZIF-8 et d/ NaY

A 398 K, la NaY et le HKUST-1 présentent des isothermes d'adsorption classiques de type I qui sont caractéristiques des matériaux microporeux. Dans le cas de la NaY, les interactions avec les isomères de xylène sont tellement fortes que les constantes de Henry ne peuvent pas être évaluées par la méthode des pulses d'où l'absence des flèches dans la Figure III.19-d.

Le CPO-27 Ni présente des isothermes de type V mais notre méthode de mesure à l'aide des échelons ne permet pas de descendre suffisamment bas en pression partielle pour mettre clairement en évidence la cassure de l'isotherme lors des tests à 398 K (cf. partie III-3-1-2-a. du manuscrit).

Le ZIF-8 est un cas particulier. Nous avons vu dans le chapitre III-1-2-1-d. que l'OX ne rentre quasiment pas dans la porosité du ZIF-8 et que la diffusion du PX y est assez lente ce qui semble confirmé par les isothermes en corps purs du PX, MX et OX (Figure III.20).

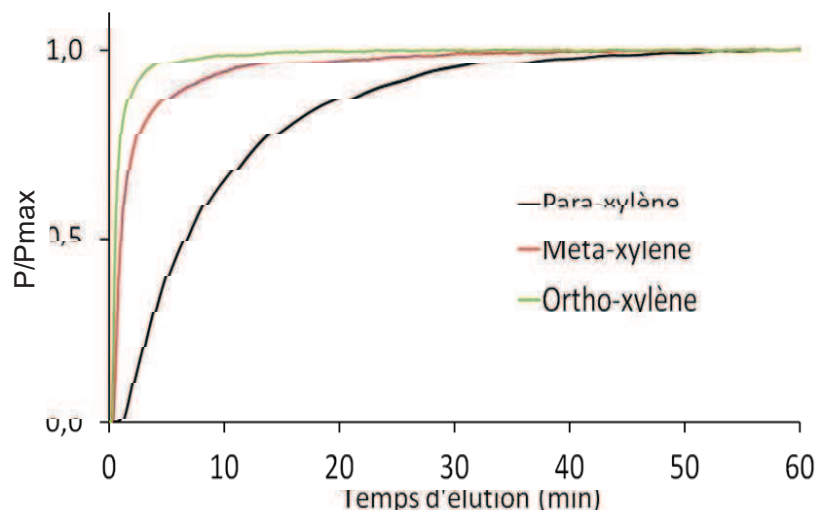


Figure III.20 : superposition des échelons en corps pur de PX, MX et OX sur le ZIF-8 à 398 K et 550 Pa.

L'adsorption quasiment nulle de l'OX et du MX sur les isothermes est due à la taille des molécules : l'OX est exclu des pores pour des raisons stériques et le MX rentre difficilement dans la porosité. Dans le cas du PX, il faut s'interroger si la faible pente de l'isotherme est signe d'une faible interaction avec l'adsorbant ou si la quantité adsorbée reste faible parce qu'il est impossible d'atteindre l'équilibre thermodynamique par la méthode dynamique utilisée.

Sur le ZIF-8 la quantité finale de para-xylène adsorbée est plus faible que sur les autres matériaux mais atteint tout de même la quantité respectable de $1,3 \text{ mmol.cm}^{-3}$ à la plus forte pression partielle testée dans cette étude. Et surtout, le ZIF-8 peut adsorber quatre fois plus de PX que de MX et 13 fois plus de PX que d'OX (Tableau III.7).

Le Tableau III.7 résume les quantités maximales de xylènes adsorbés à 398 K.

Tableau III.7 : quantités maximales d'isomères de xylène adsorbés à 398 K

		HKUST-1	CPO-27	ZIF-8	NaY
Qads (mmol.g^{-1})	PX	2,8	2,0	1,4	1,9
	MX	2,4	2,1	0,3	2,0
	OX	2,8	1,9	0,1	1,7
Qads (mmol.cm^{-3})	PX	2,5	2,4	1,3	2,7
	MX	2,1	2,5	0,3	2,8
	OX	2,5	2,3	0,1	2,4

Le HKUST-1 est le matériau présentant la capacité d'adsorption la plus élevée en mmol/g. Lorsque la quantité adsorbée est exprimée en mole par volume d'adsorbant, qui est l'unité de mesure la plus utile pour le dimensionnement d'une colonne d'adsorption, les capacités du

HKUST-1, du CPO-27 Ni et de la NaY sont similaires. La capacité d'adsorption par volume du HKUST-1 est pénalisée par sa faible densité cristallographique. Il est important de noter qu'il y a très peu de différence entre les quantités adsorbées de chacun des isomères de xylène sur HKUST-1, CPO-27 Ni et NaY.

Nous avons vu dans la partie III-2-1-2., que le CPO-27 Ni présente des isotherme de type V pour l'adsorption des isomères de xylène, or ce phénomène n'est pas observé sur le HKUST-1. Cela suggère que le HKUST-1 possède une plus grande interaction avec les xylènes que le CPO-27 ce qui n'est pas vérifiée par les constantes de Henry à 423 K (Tableau III.8).

Tableau III.8 : constantes de Henry (K) des isomères de xylène sur le HKUST-1 et le CPO-27 Ni à 423 K

	K_{PX} ($10^{-6} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	K_{MX} ($10^{-6} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	K_{OX} ($10^{-6} \cdot \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
HKUST-1	19	16	19
CPO-27	19	44	47

Les constantes de Henry du PX sur HKUST-1 et CPO-27 Ni sont similaires mais le CPO-27 Ni possède de plus grandes constantes de Henry pour les isomères MX et OX que le HKUST-1. Les constantes de Henry suggèrent que le CPO-27 Ni sera plus sélectif que le HKUST-1 en séparation des isomères de xylènes.

III-2-1-3. Séparation des isomères de xylènes

Les matériaux sont testés en séparation de mélange binaires équimolaires des isomères de xylène en phase gaz par perçage à 398 K et pour une pression partielle en xylène de 675 Pa.

Le CPO-27 Ni et le HKUST-1 ont le même comportement en séparation et adsorbent les isomères de xylène selon l'ordre suivant : $PX < MX < OX$ (Figure III.21). Cet ordre d'élution est l'ordre "normal" d'adsorption qui suit l'ordre des points d'ébullition et du moment dipolaire des trois molécules étudiées. Cet ordre de sélectivité n'est pas celui préféré pour une application en lit mobile simulé où l'OX devrait être le composé le moins adsorbé et non le plus adsorbé.

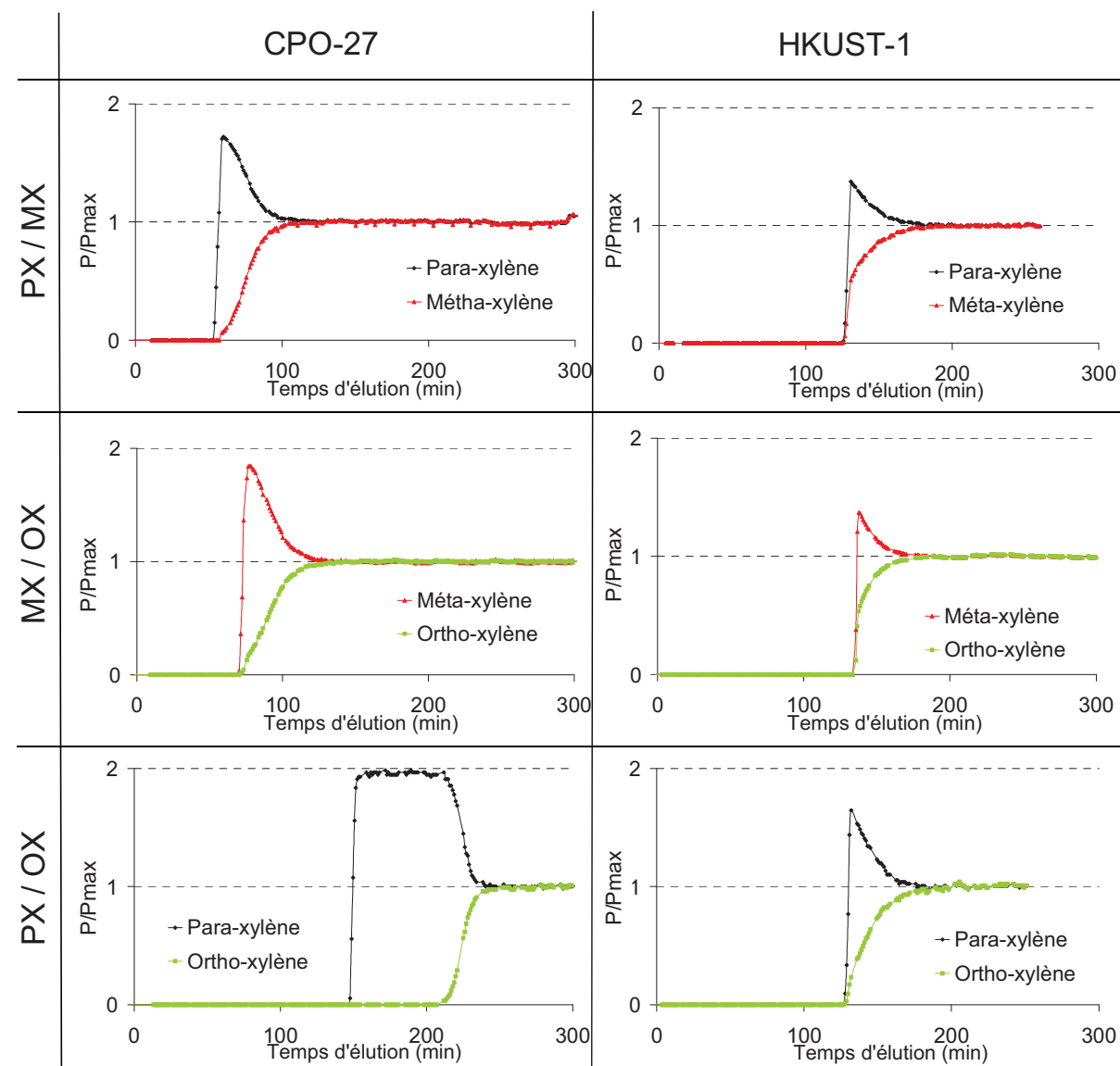


Figure III.21 : perçages binaires d'isomères de xylène en phase gaz à 398 K sur le HKUST-1 et le CPO-27 Ni

La faujasite NaY possède un ordre d'éluion des isomères différent de celui du CPO-27 Ni ou du HKUST-1. NaY est méta-sélective car la forte interaction entre l'ion Na^+ et le noyau aromatique des xylènes induit un réarrangement des molécules dans la porosité qui favorise l'adsorption du MX pour un fort taux de remplissage (Figure III.22).¹⁸

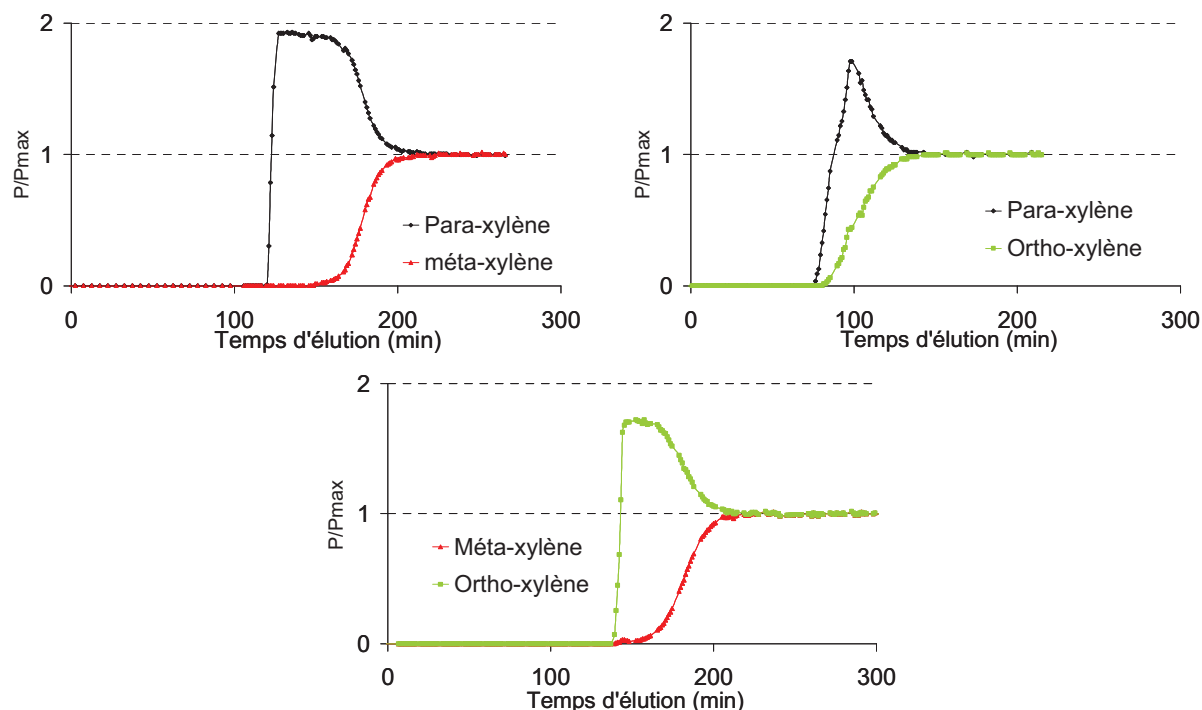


Figure III.22 : perçages binaires d'isomères de xylène en phase gaz à 398 K sur la NaY

L'évolution de la sélectivité de la séparation MX/OX sur la NaY en fonction de la température est présentée en Figure III.23. On observe une inversion de la sélectivité en faveur d'OX à 448 K.

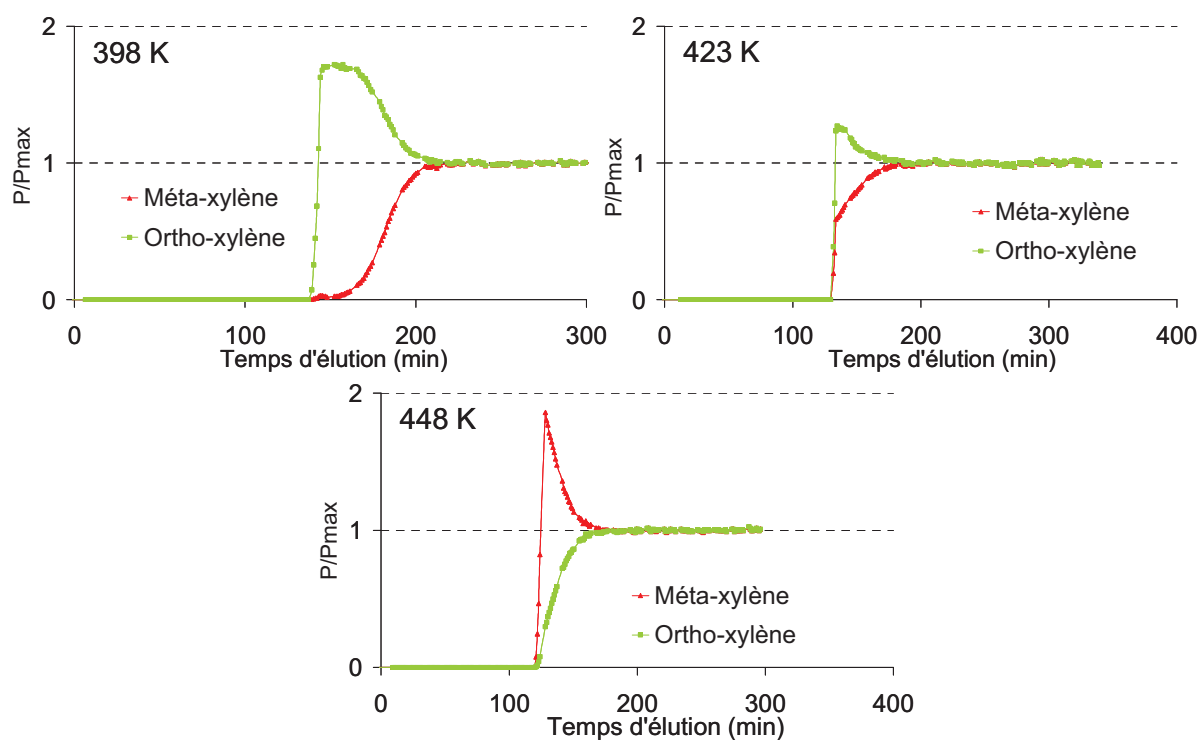


Figure III.23 : évolution de l'ordre d'élution d'un mélange MX et OX en phase gaz sur la NaY

Le Tableau III.9 résume l'ensemble des valeurs extraites des courbes de perçage à 398 K, 423 K et 448 K.

Tableau III.9 : évolution de la sélectivité du couple MX/OX en fonction du remplissage des pores de la NaY

	Q _{ads} MX molécules/cage	Q _{ads} OX molécules/cage	Q _{ads} totale molécules/cage	Sélectivité MX/OX
398 K	2,2	1,4	3,6	1,6
423 K	1,7	1,6	3,3	1,1
448 K	1,3	1,7	3,0	0,8

L'augmentation de la température diminue la quantité adsorbée de xylène dans la NaY et par conséquent le taux de remplissage (Tableau III.4). Or la NaY adsorbe préférentiellement le MX pour un fort taux de remplissage des pores et préférentiellement le OX lorsque le taux de remplissage est inférieur à 3 molécules par cage d'où une inversion de sélectivité à partir d'une certaine température.

Jusqu'à présent, seul le MOF monoclinic est connu de la littérature pour être para-sélectif mais ce matériau possède un très faible volume poreux. Le ZIF-8 possède un comportement para-sélectif et représente le premier MOF para-sélectif possédant un grand volume poreux. Les formes des courbes de perçage présentées sur la Figure III.24, confirment ce qui avait été déduit des isothermes en corps purs, à savoir que les molécules de xylène ne diffusent pas facilement dans le matériau voire pas du tout (l'OX ne rentre pas dans les pores) ce qui est lié au faible diamètre des pores du ZIF-8. L'ordre d'élution est : PX>MX>OX. Les pentes des courbes de perçage et l'absence d'effet roll-up sont caractéristiques d'une séparation de type cinétique pour la séparation PX/MX.

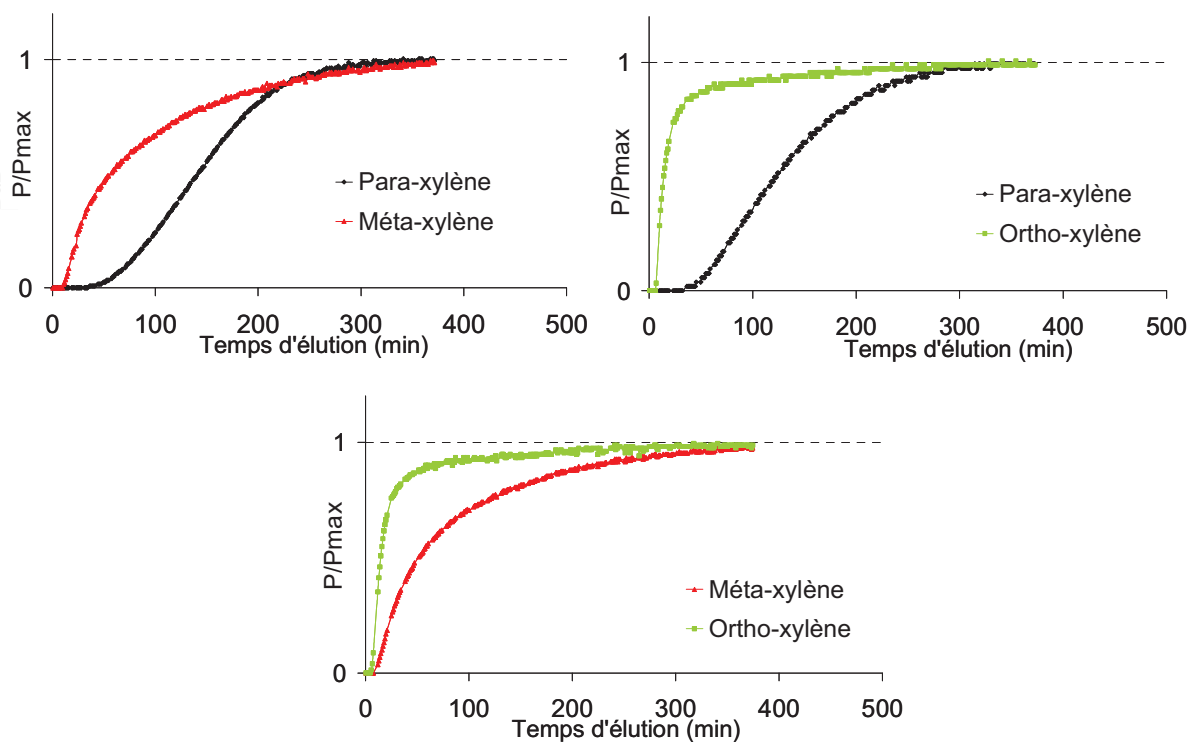


Figure III.24 : perçages binaires d'isomères de xylène en phase gaz à 398 K sur le ZIF-8

Les sélectivités des séparations cinétiques sont difficiles à évaluer car les calculs sont grandement affectés par le choix de la fin des courbes de perçage. Mais dans tous les cas, la séparation des trois isomères peut être obtenue avec une sélectivité satisfaisante et un ordre d'élution intéressant pour une application en lit mobile simulée.

L'ensemble des résultats numériques des différents perçages en phase gaz sont résumés dans le Tableau III.10.

Chapitre III. Résultats

Tableau III.10 : résultats des quantités adsorbées (Q_{ads}) et des sélectivités des mélanges binaires en phase gaz des isomères de xylène à 398 K et 675 Pa

		HKUST-1	CPO-27	ZIF-8	NaY
PX / MX	Q_{ads} PX (mmol.cm ⁻³)	1,3	1,0	0,7	1,0
	Q_{ads} MX (mmol.cm ⁻³)	1,4	1,4	0,5	2,2
	Q_{ads} totale (molécules.cage ⁻¹)	3,7	-	1,8	3,6
	Sélectivité	0,9	0,5	1,6	0,4
MX / OX	Q_{ads} MX (mmol.cm ⁻³)	1,1	0,8	0,4	1,8
	Q_{ads} OX (mmol.cm ⁻³)	1,2	1,8	0,1	1,3
	Q_{ads} totale (molécules.cage ⁻¹)	3,3	-	0,7	3,5
	Sélectivité	0,9	0,6	2,4	1,6
PX / OX	Q_{ads} PX (mmol.cm ⁻³)	1,2	0,8	0,5	1
	Q_{ads} OX (mmol.cm ⁻³)	1,7	3,0	0,2	1,8
	Q_{ads} totale (molécules.cage ⁻¹)	3,9	-	1,0	3,1
	Sélectivité	0,8	0,3	4,2	0,7
Ordre d'adsorption		PX<MX<OX	PX<MX<OX	OX<MX<PX	PX<OX<MX

Industriellement, la séparation des isomères de xylène est effectuée en phase liquide en présence d'EB. Nous avons donc testé les deux matériaux les plus prometteurs, le CPO-27 Ni et le ZIF-8 en séparation d'une charge quaternaire liquide de 22,5 % molaire de PX, 22,5 % molaire de MX, 22,5 % molaire de OX et 22,5 % molaire de EB contenant également 10 % molaire de dodécane pour le CPO-27 Ni et 10 % molaire de triméthylbenzène pour le ZIF-8 comme traceurs. Le para-diéthylbenzène (PDEB) est choisi comme désorbant. Les courbes de perçage sont présentées sur la Figure III.25.

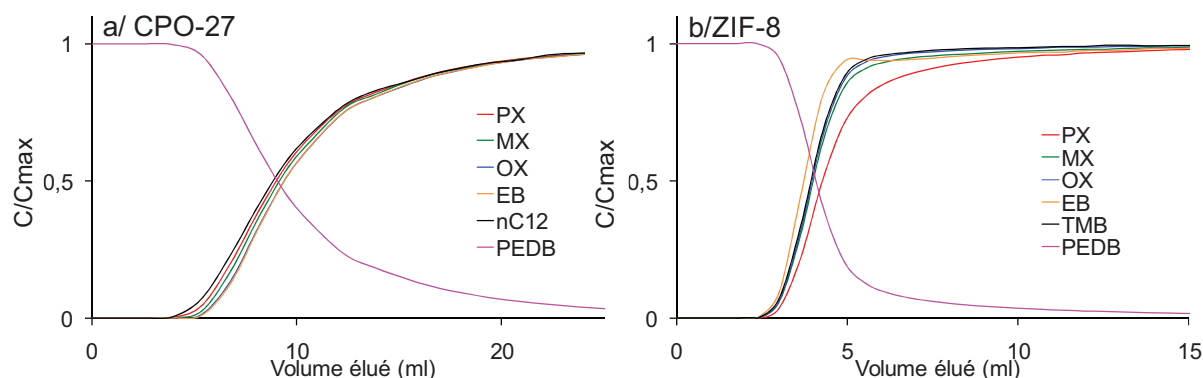


Figure III.25 : perçages quaternaires (PX, MX, OX et EB) en phase liquide à 343 K sur a/ le CPO-27 Ni et b/ le ZIF-8 à 343 K

Les résultats des quantités adsorbées des différents isomères de xylène, lors des perçages en phase liquide, sur le CPO-27 Ni et le ZIF-8 sont reportés dans le Tableau III.11.

Tableau III.11 : quantités adsorbées des différents isomères de xylène lors des perçages quaternaires en phase liquide à 343 K sur le CPO-27 Ni et le ZIF-8

	PX	MX	OX	EB
Quantité adsorbées par le CPO-27 (mmol/cm^3)	0,2	0,4	0,7	0,7
Quantité adsorbées par le ZIF-8 (mmol/cm^3)	1,9	0,6	0,2	0,1

Les sélectivités des perçages en phase liquide sur le CPO-27 et le ZIF-8 sont présentées dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 : sélectivités obtenues en phase liquide pour des perçages quaternaire à 343 K sur a/ le CPO-27 Ni et b/ le ZIF-8

a/ CPO-27 Ni						b/ ZIF-8					
$\alpha_{i/j}$		Composé i				$\alpha_{i/j}$		Composé i			
		PX	MX	OX	EB			PX	MX	OX	EB
Composé j	PX	-	-	-	-	Composé j	PX	-	-	-	-
	MX	0,5	-	-	-		MX	3,1	-	-	-
	OX	0,3	0,6	-	-		OX	9	2,8	-	-
	EB	0,3	0,5	0,9	-		EB	31	2,9	3,5	-

Dans le cas du CPO-27 Ni, les résultats obtenus pour le perçage en phase liquide sont en très bon accord avec les résultats obtenus en phase gaz. Mais contre toute attente, l'EB est

quasiment autant adsorbé que l'OX (sélectivité OX/EB = 0,9) or l'EB possède le point d'ébullition le plus faible et devrait, par conséquent, être élué en premier dans le cas du CPO-27 Ni. La superposition des pulses de PX, MX, OX et EB sur le CPO-27 Ni montre clairement que pour les MOFs possédant des centres métalliques insaturés, l'EB est élué entre le MX et l'OX (Figure III.26). Par conséquent, l'ordre d'adsorption trouvé lors des perçages liquides n'est pas dû à des effets d'arrangement de molécules mais bien aux interactions adsorbant/adsorbat. La superposition des pulses des isomères de xylène sur le HKUST-1 montre une tendance similaire traduisant une fois de plus que les deux matériaux, bien que possédant des structures différentes, ont des mécanismes de séparation semblables, pouvant être expliqués par la présence de centres métalliques insaturés sur ces deux composés.

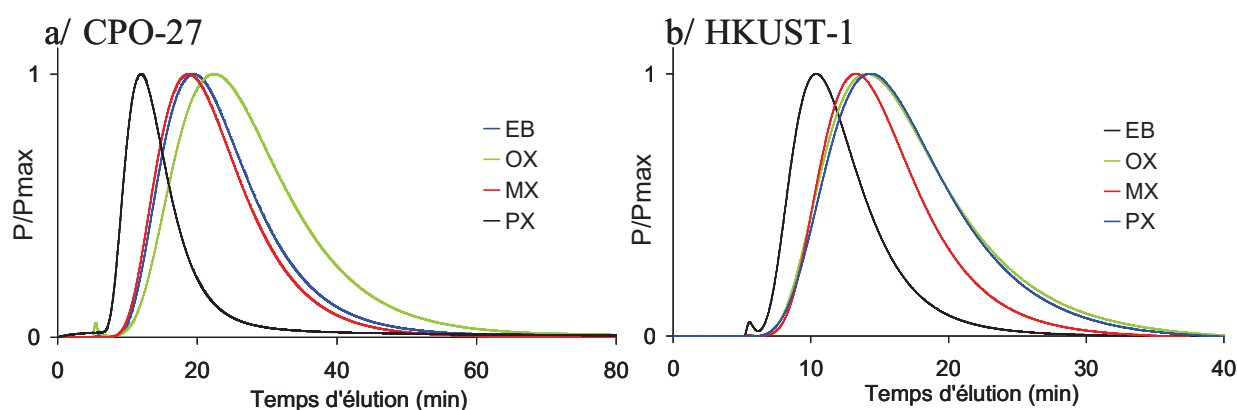


Figure III.26 : superposition des pulses de PX, MX, OX et EB sur a/ le CPO-27 à 473 K et sur b/ le HKUST-1 à 448 K

Il est probable que l'adsorption préférentielle de l'EB et de l'OX sur les MOFs possédant des centres métalliques insaturés soit due aux moments dipolaires similaires des deux molécules (0,59 D et 0,62 D respectivement pour EB et OX).¹¹

Le ZIF-8 présente un comportement intéressant et inattendu. Les quantités adsorbées et les sélectivités en phase liquide sont beaucoup plus élevées qu'en phase gaz. La sélectivité PX/MX trouvée en perçage quaternaire en phase liquide est aussi élevée que les sélectivités trouvées sur les zéolithes industrielles. Les quantités adsorbées par le MOF ne sont pas non plus négligeables puisque lors d'un perçage, le ZIF-8 peut adsorber jusqu'à 1,9 mmol/cm³ de PX. Enfin, nous avons montré qu'en phase gaz la séparation PX/MX/OX était une séparation cinétique voir stérique (pour l'OX) et par conséquent, on s'attend à ce que l'EB qui a un diamètre critique similaire à celui du PX rentre dans les pores et s'adsorbe dans des quantités similaires au PX. Mais contre toutes attentes, l'EB ne rentre pas du tout dans la porosité du

ZIF-8 et s'avère être le composé le moins adsorbé. Même l'OX que l'on soupçonne de s'adsorber en surface du ZIF-8 est plus adsorbé que l'EB.

III-2-1-4. Discussion

Comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre traitant des interactions entre les MOFs et différents types de molécules, les MOFs à larges pores tels que le HKUST-1 et le CPO-27 séparent les molécules selon leur point d'ébullition ou leur polarité, soit ici $PX < MX < OX$. Ceci est également le cas de la faujasite NaY à faible taux de remplissage. La NaY devient méta-sélective quand les pores du matériau contiennent plus de 3 molécules de xylène par cage. Dans la littérature, la séparation MX/OX n'a pas été étudiée en détail, mais pour la séparation PX/MX, elle montre que la NaY n'est pas sélective pour un mélange PX/MX quand le taux de remplissage est inférieur à 2,5 molécules par cage et devient méta-sélective pour un plus grand taux de remplissage. Ce phénomène peut être expliqué par l'arrangement du méta-xylène dans les pores de la NaY c'est-à-dire, par un effet entropique. L'ordre d'élution des isomères de xylène à saturation ($MX > OX > PX$) suggère que la séparation critique des isomères de xylène sur la NaY vient de la séparation MX/OX et peut expliquer pourquoi l'effet de confinement apparaît à un taux de remplissage supérieur pour la séparation MX/OX que pour la séparation MX/PX.

Bien qu'induisant le même ordre d'élution, le HKUST-1 et le CPO-27 présentent néanmoins des sélectivités différentes : le CPO-27 Ni est plus sélectif que le HKUST-1. En effet, bien que les constantes de Henry soient du même ordre de grandeur pour les deux MOFs, elles diffèrent plus d'un xylène à l'autre dans le cas du CPO-27 Ni que dans celui du HKUST-1. Or, plus les interactions adsorbant-adsorbant sont différentes selon l'adsorbant, plus les adsorbants ont des chances d'être bien séparés. Leur autre différence majeure est que le CPO-27 Ni présente des isothermes d'adsorption en corps purs de type V et non de type I comme le HKUST-1 ce qui est caractéristique d'un système où les interactions adsorbant-adsorbant sont plus fortes que les interactions adsorbant-adsorbant. Or, ces dernières sont reflétées par les constantes de Henry corrigées du nombre de sites d'adsorption. Par comparaison, le CPO-27 Ni possède $4,6 \times 10^{21}$ Ni/cm³ et le HKUST-1 possède $2,6 \times 10^{21}$ Cu/cm³. La différence du nombre de centres métalliques insaturés suffit à expliquer les différences observées entre les constantes de Henry des deux matériaux. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que les forces d'interaction des sites métalliques du HKUST-1 et du CPO-27 sont comparables. Par conséquent, les interactions adsorbant-adsorbant doivent être fortes dans le cas du CPO-27 et

faibles dans celui du HKUST-1. Pour expliquer ce phénomène, il faudrait avoir recours à la simulation moléculaire.

Pour le ZIF-8, les séparations se font en faveur du PX qui est le seul isomère pouvant rentrer et diffuser facilement dans la porosité du matériau. D'après les isothermes en corps purs, l'OX semble ne pas pouvoir rentrer et le MX ne rentre que très difficilement. Le matériau est donc para-sélectif et est capable de séparer les trois isomères en phase gaz avec un facteur PX/MX de 1,6 tout en ayant des capacités d'adsorption relativement importantes.

Les fortes sélectivités trouvées pour le CPO-27 Ni en phase gaz et la para-sélectivité du ZIF-8 nous ont incité à essayer ces matériaux en séparation d'une charge quaternaire liquide composée d'EB, de PX, de MX et d'OX. Dans le cas du CPO-27 Ni, les sélectivités PX/MX/OX trouvées en phase liquide sont comparables à celles trouvées en phase gaz et l'EB est autant adsorbé que l'OX. Ceci est attribué à leurs polarités similaires qui entraînent une interaction semblable ce qui est vérifié par des constantes de Henry très proches pour les deux molécules sur le CPO-27 Ni. Pour le ZIF-8, l'ordre d'élution est le suivant : PX > MX > OX > EB. Bien que les diamètres critiques du PX et de l'EB soit similaires, de manière surprenante mais avantageuse, l'EB n'est pas du tout adsorbé dans le ZIF-8. De plus les quantités adsorbées de PX sont beaucoup plus élevées en phase liquide qu'en phase gaz. Il est possible que la force motrice du débit de liquide favorise l'ouverture de la structure.

En conclusion, nous avons montré que les MOFs pouvaient être utilisés comme agents de séparation des hydrocarbures en phase gaz et liquide. Mais la particularité de la séparation des xylènes rend difficile la possibilité de trouver une structure hybride de type MOF qui pourrait réellement améliorer le procédé déjà existant. Nos résultats montrent clairement que les faibles densités cristallographiques de nos matériaux pénalisent les valeurs de quantité de xylène exprimées par unité de volume d'adsorbant. De plus, la polarité ne joue pas un rôle crucial dans ce type de séparation car une polarité élevée ne fait que favoriser l'ortho-sélectivité (la molécule la plus polaire). Néanmoins, quelques adsorbants comme le ZIF-8 pourraient être utiles. En effet, les ZIFs étant caractérisés par des structures possédant de larges pores mais des diamètres d'ouverture de cage étroits et flexibles, ils sont des candidats idéaux pour les séparations de type tamisage moléculaire et/ou cinétiques et pourraient donc s'avérer para-sélectif.

III-2-2. Séparation des paraffines linéaires et branchées

III-2-2-1. Contexte de l'étude

La législation européenne impose de diminuer la quantité d'aromatiques dans les essences. Les raffineurs doivent donc trouver de nouvelles solutions pour arriver à maintenir un indice d'octane (appelé RON) suffisamment élevé. Une des solutions les plus intéressantes consiste à isoler les alcanes branchés des alcanes linéaires car les premières possèdent un indice d'octane supérieur (Tableau III.13).

Tableau III.13 : indices d'octane (RON) d'isomères d'hexane.

Alcane	Ramification de l'alcane	RON
n-hexane	linéaire	24,8
3-méthylpentane	mono-branché	73,4
2-méthylpentane	mono-branché	74,5
2,2-diméthylbutane	di-branché	91,8
2,3-diméthylbutane	di-branché	102,0

Dans l'industrie pétrolière, la zéolithe 5A est utilisée pour séparer les paraffines linéaires des paraffines branchées dans des procédés tels que le procédé IPSORB d'Axens ou encore ISOSIV-TIP d'UOP (procédé en phase gaz de type PSA). Cependant, la zéolithe 5A ne laissant pénétrer aucune molécule branchée dans ses pores, ne permet pas de séparer les paraffines mono-branchées des di-branchées dont les indices d'octane sont les plus élevés. Des auteurs tels que Jolimaitre et Barcia proposent de séparer cinétiquement les paraffines mono-branchées et di-branchées en utilisant respectivement la silicalite-1 ou la zéolithe bêta.^{26,27} Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, quelques MOFs ont déjà été étudiés pour ce type de séparation.²⁸⁻³³ Le Zn(BDC)(dabco)_{0,5} a été testé en perçage en phase gaz et bien que la sélectivité de ce matériau diminue considérablement avec l'augmentation de la pression partielle de la charge, la publication montre que les MOFs peuvent présenter un intérêt en séparation des paraffines branchées des paraffines dibranchées.³⁴ D'une manière plus générale ce qui ressort de la littérature, c'est que le diamètre d'ouverture des pores, doit être très proche du diamètre cinétique des molécules. Nous nous sommes donc intéressés à la famille des ZIFs qui ont la particularité de posséder un grand volume poreux mais une entrée de pore étroite. Nous avons testé trois ZIFs possédant des diamètres d'ouverture de pore

croissants : le ZIF-8, l'IM-22 et le ZIF-76 en séparation de l'hexane (nC6), du 3-méthylpentane (3-MP) et du 2,2-diméthylbutane (2,2-DMB). Les résultats sont comparés à ceux d'une zéolithe 5A industrielle.

III-2-2-2. Performances des ZIFs en séparation des paraffines

III-2-2-2-1. Séparation des paraffines linéaires des paraffines mono-branchées

Les courbes de perçage des mélanges binaires nC6/3-MP obtenues à 398 K sur les quatre matériaux sont présentées sur la Figure III.27.

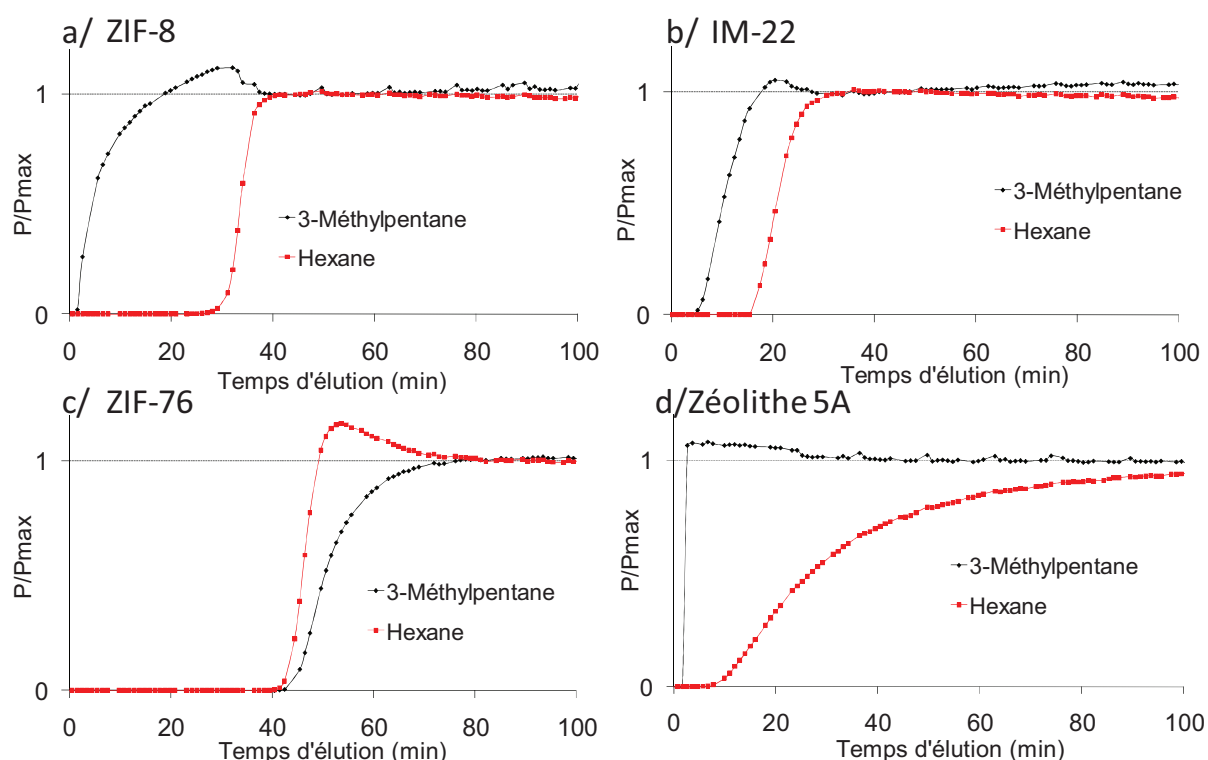


Figure III.27 : courbes de perçage du mélange binaire nC6/3-MP à 398 K et à 13500 Pa

Les quatre matériaux sont capables de séparer les paraffines linéaires, des paraffines mono-branchées mais avec des efficacités variables.

L'étalement des courbes de perçage du 3-MP sur le ZIF-8 et l'IM-22 est caractéristique de problème de diffusion et laisse supposer que les deux molécules sont séparées par un mécanisme de séparation mixte cinétique/thermodynamique. L'hexane possède le diamètre cinétique le plus petit et par conséquent, peut diffuser plus facilement à travers les pores du ZIF-8. Il est donc adsorbé préférentiellement en comparaison de son isomère mono-branché.

Les courbes de perçage du ZIF-76 montrent un roll-up caractéristique d'une séparation thermodynamique. Une telle séparation confirme que les deux molécules rentrent sans problème dans la porosité du ZIF-76. Généralement, l'hexane est adsorbé préférentiellement à ces isomères branchés, mais dans le cas du ZIF-76, le nC6 est moins adsorbé que le 3-MP.

A titre de comparaison, les résultats obtenus avec la zéolithe industrielle 5A sont également présentés. L'ouverture des pores de la zéolithe 5A est trop étroite pour permettre aux alcanes mono-branchés de rentrer dans la porosité de ce dernier. Ainsi, la zéolithe industrielle sépare les paraffines linéaires des paraffines mono-branchées par séparation stérique.

III-2-2-2. Séparation des paraffines linéaires des paraffines di-branchées.

Les courbes de perçages de nC6/2,2-DMB à 398 K sont présentées sur la Figure III.28.

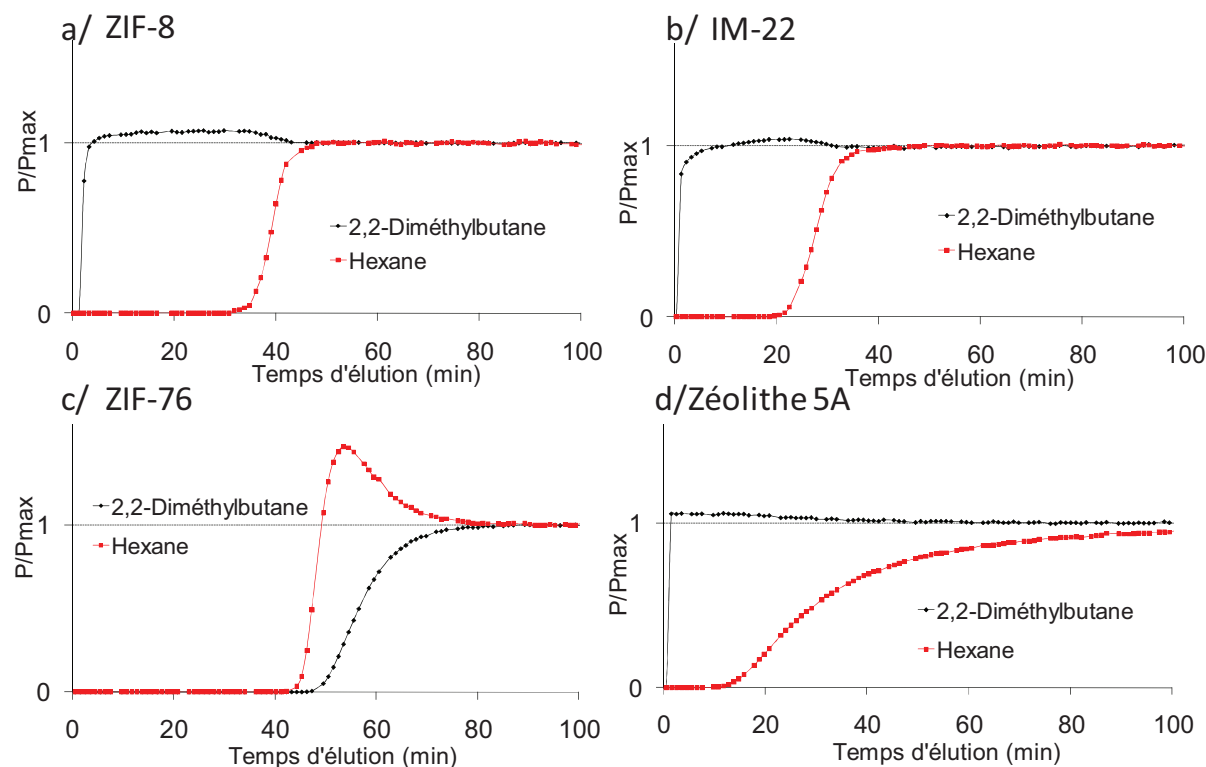


Figure III.28 : courbes de perçage du mélange binaire nC6/2,2-DMB à 398 K et à 13500 Pa

Comme précédemment, le ZIF-8, l'IM-22 et la zéolithe 5A adsorbent préférentiellement l'hexane et seul le ZIF-76 adsorbe préférentiellement l'isomère di-branché.

Le ZIF-8, l'IM-22 et la zéolithe 5A séparent les paraffines linéaires des paraffines di-branchées par un mécanisme de séparation stérique, seul l'hexane peut rentrer dans les pores de ces trois matériaux et s'adsorber dedans. Les légers effets roll-up observés dans le cas de

ces séparations pourraient être expliqués par le déplacement du 2,2-DMB adsorbé à la surface des cristaux par le nC6.

Quant au ZIF-76, la taille de l'ouverture des pores est suffisamment élevée pour laisser entrer les deux molécules à l'intérieur et l'isomère di-branché s'avère être l'isomère le plus adsorbé. Dans le cas du ZIF-76, le roll-up traduit donc le déplacement des molécules de nC6 adsorbées à l'intérieur des pores par le 2,2-DMB.

III-2-2-2-3. Séparation des paraffines mono-branchées des paraffines di-branchées.

Les différents perçages des mélanges binaires de paraffines mono et di-branchées à 398 K sont présentés sur la Figure III.29.

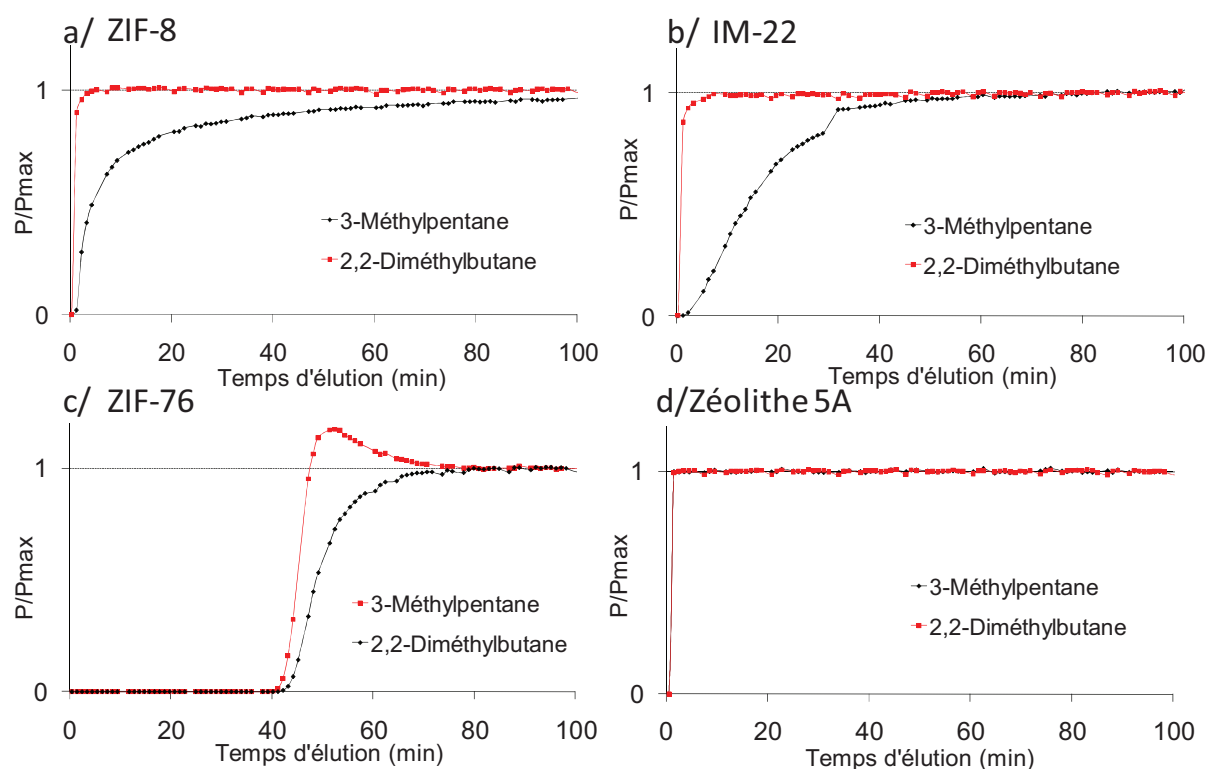


Figure III.29 : courbes de perçage du mélange binaire 3-MP/2,2-DMB à 398 K et à 13500 Pa.

Seuls les MOFs sont capables de séparer les paraffines mono-branchées des paraffines di-branchées. En effet, la zéolithe industrielle 5A ne permet pas la séparation des alcanes mono-branchés et di-branchés car aucune des deux molécules ne pénètre dans la porosité du composé.

Dans le cas du ZIF-8 et de l'IM-22, seul le 3-MP est capable de rentrer dans la porosité de ces composés pour s'adsorber. Le diamètre cinétique du 2,2-DMB est trop élevé et par

conséquent, la molécule ne peut pas être adsorbée. Le mécanisme de sélectivité est donc de type stérique. Il est cependant intéressant de noter l'étalement des courbes de perçage du 3-MP qui traduisent une diffusion difficile dans les pores.

Quant au ZIF-76, il adsorbe les deux et préférentiellement l'isomère di-branché qui déplace l'isomère mono-branché avec un effet roll-up ceci confirme que l'ouverture des pores du ZIF-76 est suffisamment large pour laisser rentrer le 2,2-DMB.

III-2-2-2-4. Résultats numériques des différents perçages en phase gaz.

Les résultats des différents perçages obtenus sur le ZIF-8, l'IM-22, le ZIF-76 et la zéolithe 5A à 398 K pour une pression partielle de 13500 Pa sont résumés dans le Tableau III.14.

Tableau III.14 : résultats des perçages binaires de paraffines à 398 K en phase gaz

		ZIF-8	IM-22	ZIF-76	Zéolithe 5A
nC6 / 3-MP	Q _{ads} nC6 (mmol/g)	1,6	0,5	1,2	0,7
	Q _{ads} 3-MP (mmol/g)	0,2	0,2	1,5	0,0
	Q _{ads} totale (mmol/cm ³)	1,7	0,7*	2,4	1,1
	Q _{ads} totale (molécules/cage)	2,5	-	5,2	5,1
	Sélectivité	6,4	2	0,8	∞
nC6 / 2,2-DMB	Q _{ads} nC6 (mmol/g)	1,8	0,6	1,1	0,8
	Q _{ads} 2,2-DMB (mmol/g)	0,0	0,0	1,6	0,0
	Q _{ads} totale (mmol/cm ³)	1,7	0,6*	2,4	1,1
	Q _{ads} totale (molécules/cage)	2,5	-	5,3	5,1
	Sélectivité	∞	∞	0,7	∞
3-MP / 2,2-DMB	Q _{ads} 3-MP (mmol/g)	0,8	0,4	1,2	0,0
	Q _{ads} 2,2-DMB (mmol/g)	0,1	0,0	1,4	0,0
	Q _{ads} totale (mmol/cm ³)	0,8	0,4*	2,4	0,1
	Q _{ads} totale (molécules/cage)	1,2	-	5,1	0,5
	Sélectivité	∞	∞	0,8	1,0
Ordre d'éluion des isomères		nC6>3-MP>2,2-DMB	nC6>3-MP>2,2-DMB	2,2-DMB>3-MP>nC6	nC6>3-MP=2,2-DMB

* la première partie de la résolution structurale montre qu'il y a 36 atomes de zinc par maille et 144 atomes d'azote. Nous faisons donc l'hypothèse que la structure de l'IM-22 est constituée d'un ratio 50:50 des deux ligands. L'hypothèse de la formule chimique résultante pour une maille est donc $Zn_{36}(2-MeIm)_{36}(5-ChbIm)_{36}$ et possède une densité cristallographique de $1,02 \text{ g/cm}^3$.

III-2-2-3. Discussion sur l'applicabilité des MOFs en séparation des paraffines

La famille des ZIFs est la sous famille de MOFs qui possède le plus de similarités avec les zéolites. Les ZIFs sont thermiquement stables et possèdent des topologies zéolithiques. Ceci laissait supposer que ces matériaux pourraient remplacer les zéolithes actuellement

préconisées dans des applications industrielles. Et c'est bien ce qui a été démontré par cette étude de la faisabilité de séparation de paraffines linéaires et branchées par des ZIFs.

Le ZIF-8 permet de séparer les paraffines linéaires et mono-branchées via un mécanisme cinétique et les mono-branchées et di-branchées par tamisage moléculaire. Ce résultat est assez inattendu car ayant un diamètre admis de 3,4 Å, il ne devrait pas en théorie permettre l'adsorption d'alcanes. Dans la littérature, l'adsorption de d'alcanes linéaires a néanmoins déjà été reportée.^{32,33} En d'autres termes, ces auteurs proposent que les ZIFs soient des matériaux flexibles. Cependant, dans notre cas, l'adsorption d'alcanes linéaires et branchées est également observée. Or, autant certaines études parlent d'adsorption en bouche de pores d'alcanes branchés, autant elles ne montrent pas d'adsorption dans la porosité interne des matériaux. Ce qui pourrait expliquer cette apparente contradiction entre nos résultats et ceux de la littérature est la différence des conditions opératoires appliquées. En effet, nous sommes, dans nos expériences, à des pressions beaucoup plus élevées. Or, certains auteurs proposent que les ligands organiques des ZIFs puissent tilter sous une forte condition de pression entraînant un agrandissement de l'ouverture de leur pore.^{8,35} Nous faisons l'hypothèse que la forte pression partielle de nos expérimentations entraîne l'entrée du 3-MP dans la porosité du ZIF-8. Ce matériau adsorbe 1,7 mmol/cm³ d'isomère d'alcane alors que la zéolithe 5A ne peut en adsorber que 1,1 mmol/cm³. Donc outre permettre une séparation d'alcanes mono-branchés et di-branchés, le ZIF-8 permettrait également d'améliorer les performances du procédé actuel de séparation des alcanes linéaires et branchés.

Comme le ZIF-8, l'IM-22 peut adsorber des alcanes linéaires et mono-branchés mais pas les alcanes di-branchés. La sélectivité alcane linéaires/branchés est de 2 dans le cas de l'IM-22, c'est-à-dire moins importante que dans le ZIF-8 et dans la zéolithe 5A qui n'adsorbe pas du tout le 3-MP. De plus, l'IM-22 ne possède qu'une capacité similaire à celle de la zéolithe 5A.

L'ouverture et la flexibilité des pores du ZIF-76 permettent l'adsorption de tous les isomères d'alcanes sans aucune limitation diffusionnelle. Le ZIF-76 est donc le matériau qui adsorbe les plus grandes quantités d'alcanes. L'ordre d'élution des composés sur ce matériau est très particulier. Tandis que la plupart des matériaux adsorbe préférentiellement les paraffines linéaires, le ZIF-76 élue les alcanes en fonction de leurs degrés de ramification : 2,2-DMB>3-MP>nC6. L'adsorption préférentielle des molécules branchées en comparaison de leurs isomères linéaires est un effet déjà observé sur certaines zéolithes telles que la MCM-22 ou la SAPO-5.³⁶⁻³⁸ Pour la SAPO-5, c'est le caractère monodimensionnelle de sa porosité (canaux de diamètre 7,3 Å) qui permettrait d'accommoder une plus grande quantité de molécules

branchées car elles sont plus courtes que leurs isomères linéaires. Le cas du MCM-22 est encore différent. La porosité de cette zéolithe est constituée d'une grande cage surmontée de deux plus petites cages. L'isomère linéaire va remplir la grande cage mais la longueur de la molécule l'empêche de s'adsorber dans les petites cages. Les molécules di-branchées dont le diamètre critique est trop grand pour pouvoir rentrer dans les petites cages n'y sont pas adsorbées. Seul l'isomère mono-branché, plus court que l'isomère linéaire et au diamètre cinétique inférieur à celui de l'isomère di-branché va pouvoir rentrer dans les petites cages pour s'y adsorber fortement. Par conséquent, l'ordre d'élution sur le MCM-22 est le suivant : 3-MP > nC6 > 2,2-DMB. Récemment, une publication sur un MOF, le UiO-66 (qui a une structure similaire à celle du MCM-22), reporte un comportement similaire à celui de la MCM-22 à l'exception que les molécules di-branchées pourraient également avoir un accès aux petites cages.³⁹ Il en résulte l'ordre de sélectivité suivant : 2,2-DMB > 3-MP > nC6. L'UiO-66 était jusqu'à présent le seul MOF capable d'éluer les isomères d'hexane dans cet ordre. Le ZIF-76 possède une structure de topologie LTA, il est donc possible de faire l'hypothèse d'un mécanisme de sélectivité similaire (deux types de cage dans le ZIF-76) mais le manque de connaissance relatif à la flexibilité de la structure ne permet pas de tirer une conclusion formelle. Quoiqu'il en soit, la faible sélectivité du ZIF-76 rend ce matériau peu intéressant pour les applications visées.

Les procédés de séparation actuels (PSA) peuvent être optimisés de deux manières différentes: i) soit en utilisant un adsorbant présentant une plus grande capacité d'adsorption en nC6 que la zéolithe 5A, ii) soit en trouvant un adsorbant capable de séparer les paraffines mono-branchées des paraffines di-branchées.

Dans les deux cas, la diffusion des molécules dans les pores va jouer un rôle très important. La vitesse de diffusion limite la vitesse de gaz dans la colonne de séparation. Si la vitesse de gaz est trop élevée par rapport à la vitesse de diffusion, les molécules n'arrivent pas à pénétrer au cœur des particules d'adsorbant et la capacité d'adsorption de la colonne est mal exploitée. Pour éviter que ce phénomène ne se produise, il faut réduire la vitesse de gaz ce qui se traduit par une baisse de productivité (la productivité est le débit de charge traité par masse d'adsorbant). Un matériau possédant une grande capacité d'adsorption ne sera intéressant que si la molécule la plus adsorbée diffuse suffisamment vite dans les pores. La pente des courbes de perçage donnent une image qualitative de cette vitesse de diffusion. Une courbe de perçage

étalée, suivi par une longue trainée jusqu'à l'arrivée à la saturation est caractéristique d'une diffusion lente.

Des quatre matériaux testés le ZIF-8 est celui qui présente la capacité la plus importante et l'IM-22 la plus faible. En termes de diffusion, l'hexane diffuse beaucoup plus rapidement dans les ZIFs que dans la zéolithe 5A. Ce résultat est logique : les ZIFs laissent les paraffines mono-branchées pénétrer dans leur porosité tandis que ce n'est pas le cas pour la zéolithe 5A. Par conséquent, l'ouverture effective des pores des ZIFs doit être plus grande que celle de la 5A (grâce à la taille de la fenêtre et/ou grâce à la flexibilité des ligands dans la fenêtre), ce qui favorise également la diffusion du n-hexane. Les pentes des courbes de perçage du nC6 sur le ZIF-8 et l'IM-22 sont similaires traduisant ainsi que la molécule rentre et diffuse très facilement dans les deux composés. Il n'en est pas de même pour le 3-MP. Dans ce cas, il est clair que la molécule branchée a beaucoup de mal à pénétrer dans le ZIF-8 : les courbes de perçages (Figure III.27-a) montrent que le 3-MP perce directement après la commutation de la vanne, suivi par une adsorption progressive, mais lente. La séparation des paraffines sur le ZIF-8 est donc une séparation cinétique entre une molécule qui diffuse sans problème dans les pores (n-hexane), une molécule qui diffuse très difficilement (3-MP) et une molécule qui reste exclue de la porosité (2,2-DMB).

Le cas de l'IM-22 est différent (Figure III.27-b). Le 3-MP ne perce pas immédiatement, c'est-à-dire qu'il arrive à pénétrer au cœur de l'adsorbant mais lentement. En effet, la pente de la courbe de perçage de 3-MP est assez faible. Ceci risque de limiter la productivité du procédé (en s'ajoutant au handicap de la faible capacité). La séparation nC6/3-MP sur le IM-22 est donc une séparation thermodynamique, basée sur la différence d'affinité qu'ont le nC6 et le 3-MP avec l'IM-22. .

Nous pouvons ainsi expliquer pourquoi la séparation 3-MP/nC6 est plus efficace sur le ZIF-8 que sur l'IM-22 : l'hexane diffuse à la même vitesse dans les deux matériaux, mais le 3-MP accède plus difficilement à la porosité du ZIF-8 qu'à la porosité de l'IM-22. Par conséquent, le facteur de sélectivité résultant est meilleur dans le cas du ZIF-8.

Inversement, le 2,2-DMB ne rentrant pas dans les pores, et le 3-MP pouvant rentrer plus facilement dans les pores de IM-22, la séparation 3-MP/2,2-DMB est meilleure dans le cas de l'IM-22.

En conclusion, le ZIF-8 pourrait être employé avantageusement pour la séparation des paraffines linéaires/mono-branchées en optimisant la capacité d'adsorption ainsi que la

diffusion de l'hexane en comparaison de la zéolithe 5A actuellement utilisée dans les procédés industriels de séparation. L'IM-22 ne permettra pas un gain en terme de capacité d'adsorption en comparaison de la zéolithe 5A. Néanmoins, ce matériau pourrait être utilisé en complément du ZIF-8 ou de la zéolithe 5A afin de séparer les isomères mono-branchés des isomères di-branchés.

III-3-3. Adsorption sélective des composés hétéroaromatiques en vu de la désulfuration des essences

III-3-3-1. Contexte de l'étude

Jusqu'à présent, la désulfuration des essences est assurée par une unité catalytique d'hydrodésulfuration, qui permet d'éliminer facilement les composés soufrés les plus réactifs tels que les thiols. La teneur en composés soufrés dans les essences est fixée à 10 ppm depuis la directive 2009/30/CE du parlement européen et du conseil du 23 avril 2009. L'hydrogénation est un procédé efficace jusqu'à cette teneur mais il est difficile de descendre en dessous de cette valeur. En effet, l'élimination des composés les moins réactifs tels que les thiophènes obligerait à utiliser l'unité d'hydrodésulfuration avec de sévères conditions de fonctionnement qui auraient pour conséquences l'hydrogénation des alcènes (impliquant donc une chute de l'indice d'octane) et une élévation des coûts de fonctionnement. De nombreuses études ont déjà été menées pour évaluer l'intérêt de l'adsorption sélective des composés soufrés dans des charges d'essence réelles ou synthétiques par des matériaux poreux.⁴⁰⁻⁴² Pour être viables, les procédés d'adsorption doivent répondre à deux principaux critères que sont une sélectivité d'adsorption en faveur des composés soufrés vis-à-vis des molécules aromatiques et une bonne régénérabilité.

Nos travaux préliminaires ont montré que les MOFs possédant des centres métalliques insaturés possèdent de faibles interactions avec les hydrocarbures aromatiques qui sont généralement les molécules les plus difficiles à séparer des composés thiophéniques avec les zéolithes. Une première partie de notre étude a donc consisté à sélectionner les MOFs les plus intéressants par l'adsorption sélective des composés soufrés dans un mélange thiophène/toluène en batch. Les matériaux les plus prometteurs ont ensuite été testés en perçage liquide thiophène/toluène puis thiophène/toluène/pyridine. Ces derniers essais ont permis d'évaluer l'influence que peuvent avoir les composés azotés sur l'adsorption du thiophène.

III-3-3-2. Évaluation des MOFs en séparation thiophène/toluène dans de l'octane par la méthode des batchs

L'ensemble des adsorbants sont testés en séparation d'une solution de 5 % molaire de thiophène, 5 % molaire de toluène et 90 % molaire d'octane en batch à 303 K. Le Tableau III.15 regroupe l'ensemble des conditions de préparation des batchs et des résultats des analyses de la solution avant et après l'équilibre. La masse d'adsorbant introduite correspond à la masse nécessaire pour pouvoir retirer 75 % de la quantité totale de soufre contenue dans chaque batch. Les calculs permettant de remonter aux quantités adsorbées d'excès et absolues sont résumés dans la partie expérimentale.

Tableau III.15 : préparation des batchs et analyses des solutions avant et après atteinte de l'équilibre

		HKUST-1	CPO-27 Ni	ZMOF	NaY	DaY*	ZIF-8	ZIF-76
masses pesées	m _{adsorbant} (g)	0,139	0,214	0,612	0,428	0,427	0,186	0,221
	m _{liquide} (g)	4,228	4,217	4,160	4,225	4,230	4,195	4,165
Solution initiale	% _{masse} thiophène	3,5	3,5	3,6	3,4	3,4	3,6	3,6
	% _{masse} toluène	4,0	4,0	4,0	3,7	3,7	4,2	4,0
	% _{masse} octane	92,5	92,5	92,4	92,8	92,8	92,3	92,4
Solution finale	% _{masse} thiophène	2,9	2,3	3,3	2,7	3,3	3,5	3,4
	% _{masse} toluène	3,6	3,7	3,9	3,0	3,5	4,1	3,9
	% _{masse} octane	93,5	94,0	92,8	94,3	93,2	92,4	92,7

*La DaY utilisée dans cette partie possède un volume poreux de 0,23 cm³/g.

Les résultats des quantités adsorbées d'excès et des sélectivités toluène/thiophène calculées pour chacun des adsorbants sont résumés sur la Figure III.30.

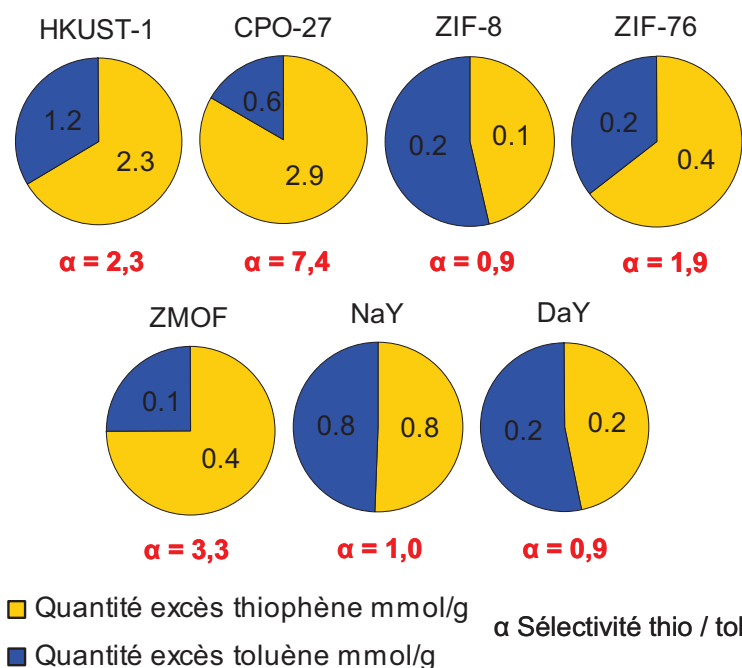


Figure III.30 : quantités adsorbées d'excès et sélectivités toluène/thiophène obtenues par la méthode des batchs à 303 K

Pour calculer les quantités adsorbées absolues, il faut faire l'hypothèse que le volume des pores des adsorbants est entièrement rempli de solution (cf. chapitre II-2-3-1-2.). Les quantités absolues et les sélectivités associées sont reportées sur la Figure III.31.

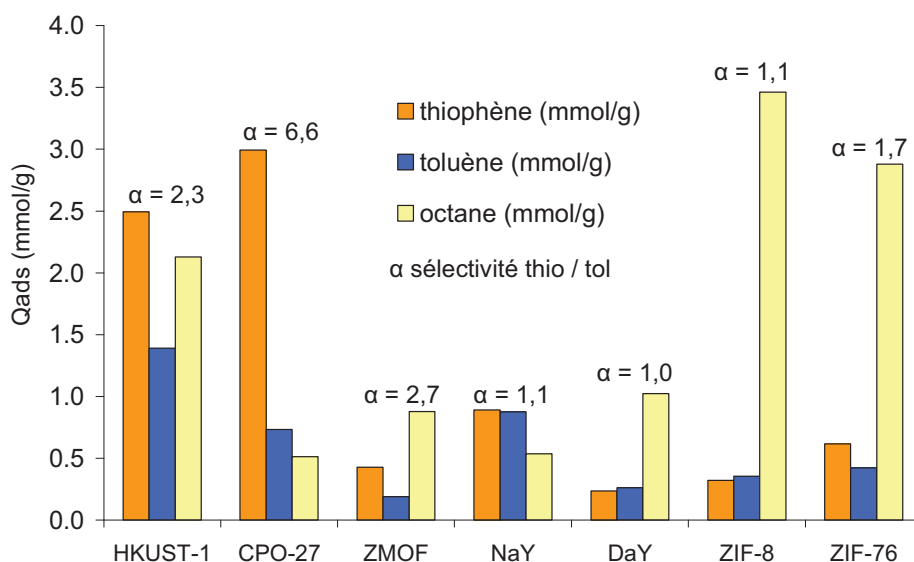


Figure III.31 : quantités adsorbées absolues et sélectivités thiophène/toluène obtenues par la méthode des batchs à 303 K

Le HKUST-1 et le CPO-27 Ni s'avèrent être les matériaux les plus intéressants de cette étude. Le HKUST-1 possède une sélectivité thiophène/toluène de 2,3 et adsorbe 2,5 mmol/g de thiophène. Le CPO-27 Ni sépare le thiophène du toluène avec une sélectivité de 6,6 et adsorbe

3,0 mmol/g de thiophène. Le RHO-ZMOF présente une sélectivité intéressante (de l'ordre de 2,7) mais la quantité adsorbée en thiophène est relativement faibles (0,4 mmol/g), ce qui est certainement du au faible volume poreux.

Le ZIF-8, le ZIF-76 et la DaY présentent le même comportement. Les trois matériaux adsorbent une faible quantité de thiophène et sont très peu sélectifs. Ces composés étant peu polaires, ils ne doivent pas présenter d'interactions privilégiées avec le thiophène et le toluène. De manière cohérente avec ce que nous avons mis en évidence dans la partie IV-2. de ce manuscrit, les adsorbants peu polaires adsorberont préférentiellement l'octane aux molécules aromatiques. Les pores de ces composés sont donc essentiellement remplis d'octane et les quantités adsorbées en toluène et thiophène sont faibles.

La zéolithe NaY ne semble pas adaptée pour séparer le thiophène du toluène ($\alpha_{\text{thiophène/toluène}}=1,1$) malgré des quantités adsorbées d'excès et absolues en thiophène acceptables (0,9 mmol/g). Les résultats de sélectivité sur la NaY vont à l'encontre de ceux présentés dans la littérature. En effet, *Laborde-Boutet et al.* ont montré par des expérimentations en perçage que la NaY adsorbe très largement le toluène dans un mélange équimolaire de thiophène/toluène dans de l'heptane.⁴³ Cependant, les auteurs montrent également une forte dépendance de la sélectivité thiophène/toluène en fonction de la concentration de la charge. Les expériences montrent qu'un mélange équimolaire de thiophène/toluène à hauteur de 1,3 mmol/L de chaque composé résulte en une sélectivité thiophène/toluène de 0,2 et un mélange équimolaire à hauteur de 25 mmol/L donne une sélectivité thiophène/toluène de 0,6. Les auteurs expliquent cette dépendance à la concentration par la forme particulière de l'isotherme de thiophène sur la NaY qui présente une cassure. Nos expériences en batch sont menées avec une concentration à 340 mmol/L en thiophène ou toluène ce qui pourrait expliquer que nos tests montrent que la NaY n'est pas sélective.

III-3-3-3. Perçages thiophène/toluène et thiophène/toluène/pyridine.

Le HKUST-1 et le CPO-27 Ni semblent prometteurs pour l'adsorption sélective des composés soufrés. Leurs performances sont donc évaluées en adsorption en phase liquide à 373 K dans une colonne en dynamique par des tests de perçage de mélange thiophène/toluène/octane (5%/5%/90% molaire), en utilisant le para-xylène comme désorbant (Figure III.32).

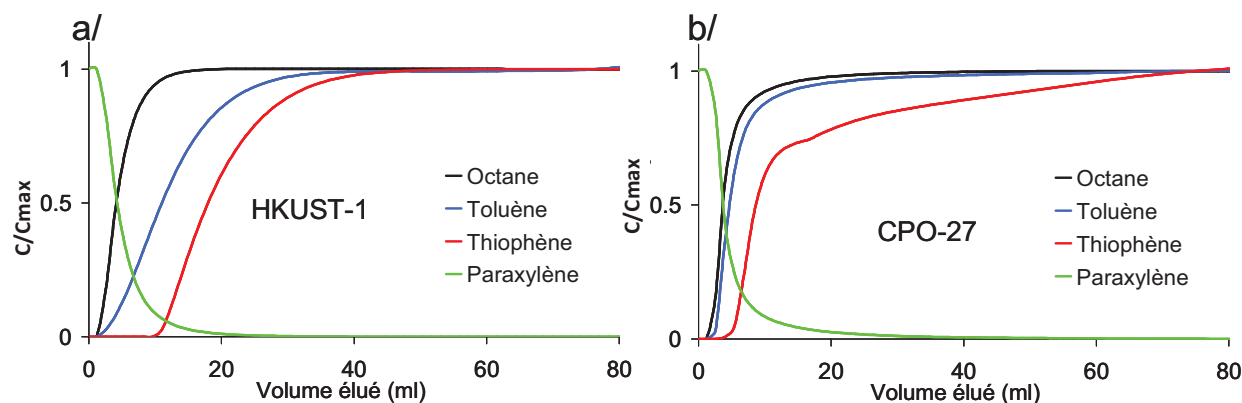


Figure III.32 : perçages octane/toluène/thiophène à 373 K sur a/ HKUST-1 et b/ CPO-27 Ni

Le HKUST-1 est capable de séparer le thiophène du toluène avec un facteur de sélectivité de 1,9. De plus, ce composé adsorbe une quantité de thiophène importante (1,7 mmol/g). Le CPO-27 Ni possède une capacité d'adsorption en thiophène inférieure (1 mmol/g) à celle du HKUST-1 mais possède une sélectivité thiophène/toluène supérieure de 6. La différence entre les quantités adsorbées obtenues en batch et en perçages est très grande mais il convient de noter que les expérimentations en batch sont effectuées à 303 K alors que les perçages sont effectués à 373 K. Or la température défavorise l'adsorption.

La désorption est effectuée en utilisant le para-xylène comme désorbant (Figure III.33). Les conditions de température, débit et volume de déperçage sont identiques aux conditions du perçage.

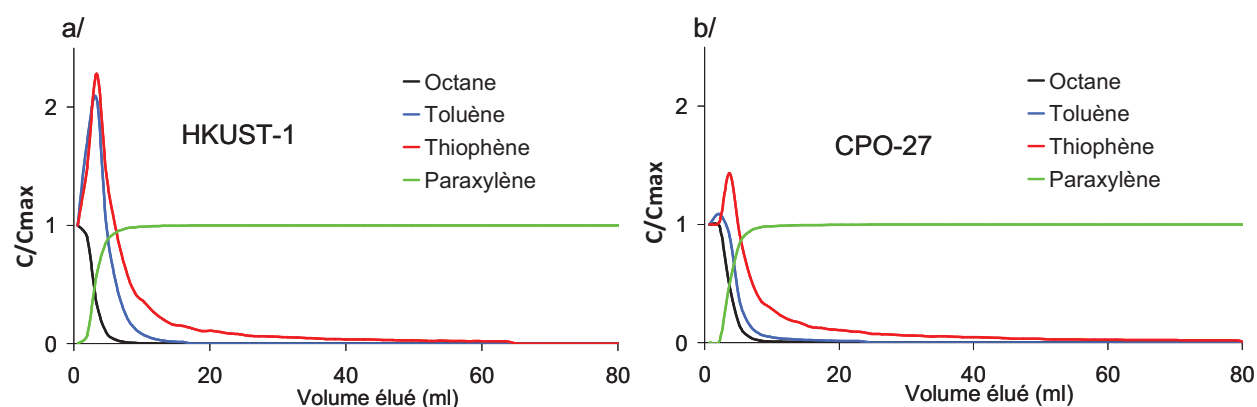


Figure III.33 : courbes de désorption du mélange octane/toluène/thiophène par la para-xylène à 373 K sur a/ le HKUST-1 et b/ le CPO-27 Ni

Le suivi des courbes de déperçage montre que chaque composé finit par atteindre une valeur inférieure au seuil de détection de la chromatographie et laisse donc penser que les adsorbants sont bien régénérés. Nous avons donc effectué trois cycles d'adsorption et de désorption successifs sur la même colonne pour s'assurer que l'adsorbant était bien régénéré. Les résultats

des quantités adsorbées et des sélectivités pour le HKUST-1 et le CPO-27 Ni pour les trois cycles d'adsorption sont présentés dans le Tableau III.16.

Tableau III.16 : quantités adsorbées et sélectivités du HKUST-1 et du CPO-27 Ni obtenues à 373 K pour trois cycles de perçage et de déperçage successifs

		Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
HKUST-1	Qads toluène (mmol/g)	1,1	1,0	1,1
	Qads thiophène (mmol/g)	1,7	1,9	1,9
	Sélectivité thiophène/toluène (mmol/g)	1,9	2,3	2,2
CPO-27 Ni	Qads toluène (mmol/g)	0,2	0,2	0,2
	Qads thiophène (mmol/g)	1,0	0,9	0,5
	Sélectivité thiophène/toluène (mmol/g)	6,0	7,7	4,4

Les quantités adsorbées et les sélectivités du HKUST-1 semblent peu affectées par les cycles d'adsorption et de désorption successifs. A l'inverse, le CPO-27 Ni voit ses quantités adsorbées ainsi que la sélectivité thiophène/toluène diminuer entre le premier et le troisième cycle. Il est probable que le para-xylène ne permette pas la désorption totale du thiophène entraînant ainsi une perte de capacité progressive du CPO-27 Ni. Les superpositions des courbes de perçage des trois cycles d'adsorption du thiophène pour le HKUST-1 et le CPO-27 Ni sont représentées sur la Figure III.34.

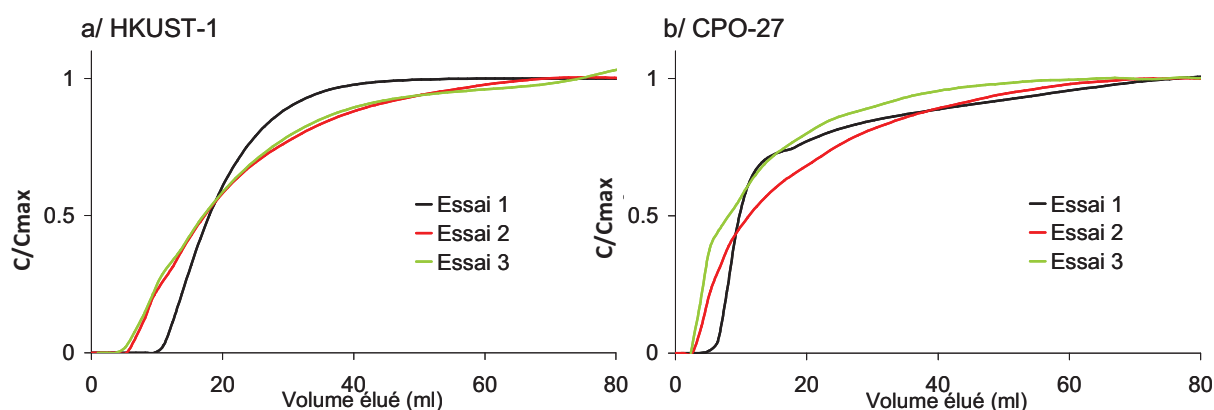


Figure III.34 : superposition des courbes de perçage du thiophène lors de trois cycles successifs d'adsorption et de désorption à 373 K sur a/ le HKUST-1 et b/ le CPO-27 Ni

Les courbes de perçages du thiophène dans les deux matériaux sont moins raides à partir du deuxième perçage traduisant une diminution de la vitesse de diffusion des molécules dans les pores. Au final, dans le cas du HKUST-1, la capacité d'adsorption reste la même mais les

molécules diffusent plus lentement. Le CPO-27 Ni a un comportement similaire au niveau de la diffusion des molécules, mais une perte de capacité due aux molécules non désorbées est observée. Il semblerait que le CPO-27 Ni interagisse plus fortement avec les molécules de thiophène ce qui expliquerait la baisse de capacité de ce dernier en fonction du nombre de cycles d'adsorption/désorption. Ces résultats sont en accord avec les courbes de déperçage présentées sur la Figure III.33 où on constate que l'effet roll-up du CPO-27 Ni est bien plus faible que celui du HKUST-1 traduisant ainsi la plus grande difficulté que possède le para-xylène à désorber le thiophène dans ce matériau. Il est possible que la température de 373 K ne soit pas suffisante pour désorber totalement le thiophène avec du para-xylène. Nous avons donc effectué une désorption au para-xylène en effectuant une rampe de température de 373 K à 423 K (Figure III.35).

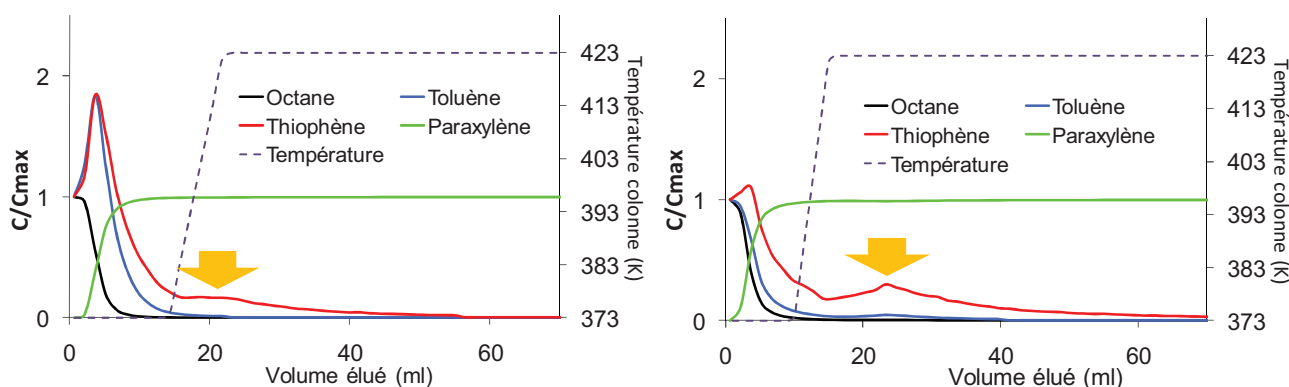


Figure III.35 : désorption de la charge adsorbée avec du para-xylène et une rampe de température de 3 K/min de 373 à 423 K

Les résultats montrent que lorsque la température augmente, les courbes de déperçage du CPO-27 Ni relarguent une plus grande quantité de thiophène que le HKUST-1. Par conséquent, il est clair que le thiophène s'adsorbe très fortement dans les pores du CPO-27 empêchant sa régénération totale par du para-xylène à 373 K. Compte tenu de la difficulté pour régénérer le CPO-27 Ni, nous avons donc arrêté les tests ce matériau.

Pour évaluer l'influence que pourrait avoir les composés azotés sur cette séparation et pour étudier le comportement des MOFs possédant un centre métallique insaturé vis-à-vis d'une séparation de deux hétéroaromatiques entre eux, nous avons effectué un perçage toluène/thiophène/pyridine/octane (5%/5%/5%/85% molaire) sur le HKUST-1 dans les mêmes conditions d'expérimentation que les perçages toluène/thiophène/octane (Figure III.36).

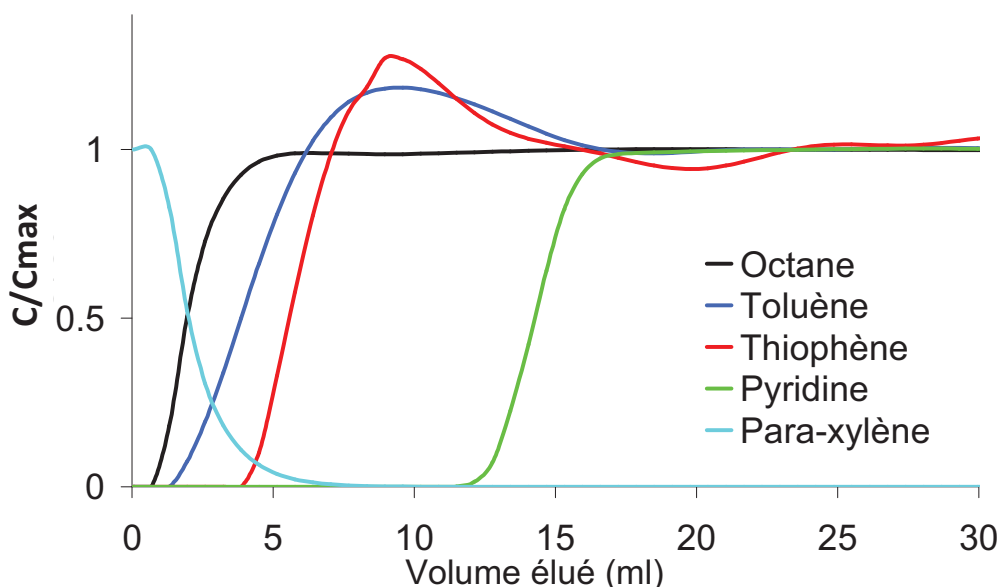


Figure III.36 : perçage quaternaire d'une charge octane/toluène/thiophène/pyridine à 373 K sur le HKUST-1

Les perçages du thiophène et du toluène montrent un effet roll-up dû à l'adsorption préférentielle des molécules de pyridine qui vont déplacer les molécules de toluène et de thiophène. Cependant, la capacité de l'adsorbant diminue au fur et à mesure des cycles adsorption/désorption (Figure III.37). La forte adsorption de la pyridine dans les pores du HKUST-1 rend difficile la régénération de l'adsorbant.

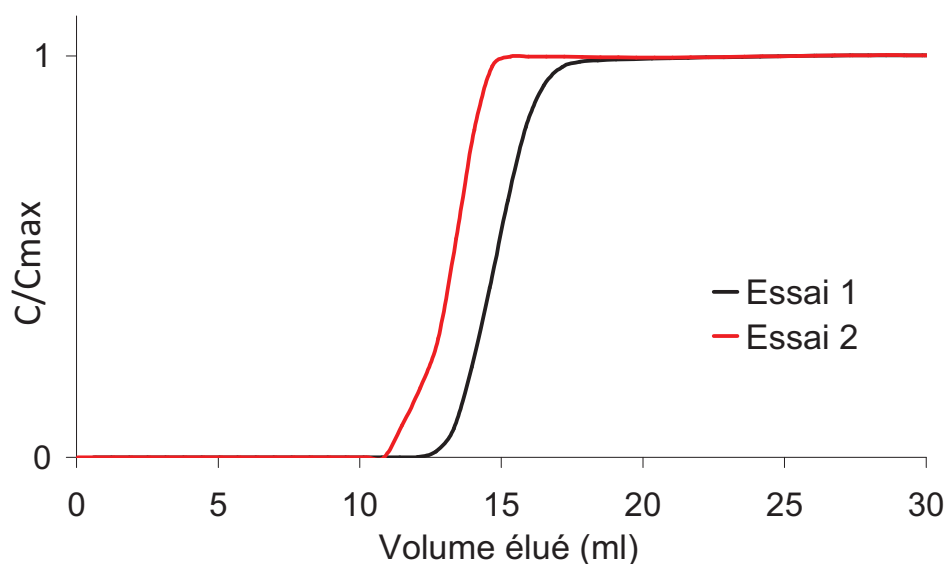


Figure III.37 : superposition des courbes de perçage de la pyridine lors de deux cycles successifs d'adsorption et de désorption à 373 K sur le HKUST-1

Les quantités adsorbées et de sélectivités obtenues sur le HKUST-1 pour deux cycles d'adsorption et désorption sont présentées dans le Tableau III.17.

Tableau III.17 : quantités adsorbées et sélectivités du HKUST-1 obtenues à 373 K pour deux cycles de perçage et de déperçage successifs

	Cycle 1	Cycle 2
Qads toluène (mmol/g)	0,1	0,1
Qads thiophène (mmol/g)	0,4	0,4
Qads pyridine (mmol/g)	2,4	1,1
Sélectivité thiophène/toluène (mmol/g)	5,0	3,5
Sélectivité pyridine/toluène (mmol/g)	26,2	14,3
Sélectivité pyridine/thiophène (mmol/g)	5,3	4,1

Lors du deuxième cycle d'adsorption, la quantité adsorbée en pyridine est divisée par plus de deux et les sélectivités chutent énormément. Il est clair que le para-xylène ne permet pas la régénération complète de la colonne. De plus, la présence de la pyridine dans la charge à désulfurer fait considérablement diminuer les quantités adsorbées de thiophène qui passe de 1,7 mmol/g à 0,4 mmol/g.

III-3-3-4. Discussion sur l'adsorption et la séparation des hétéroaromatique

De nombreuses études reportent que les zéolithes sont de bons candidats pour l'adsorption sélective des composés thiophéniques. Néanmoins, de nombreux matériaux (NaY, ZnY, NiY, AgY, zéolithe 13X) voient leurs capacités à adsorber les composés soufrés, diminuer lorsque ces derniers sont en compétition avec des molécules aromatiques.⁴³⁻⁴⁵ D'autres zéolithes telles que la ZSM-5 et la HY adsorbent préférentiellement le thiophène au toluène, mais seront, par la suite, difficilement régénérables (oligomérisation du thiophène).⁴⁶⁻⁴⁹

Notre étude montre que les MOFs possédant des centres métalliques insaturés tels que le HKUST-1 ou le CPO-27 Ni privilégient l'adsorption des hétéroaromatiques à celle des composés aromatiques. Pour comparaison, la littérature reporte que la NaX peut séparer un mélange équimolaire de thiophène/toluène dans l'heptane avec une sélectivité de 1,6 et en adsorbant 1,3 mmol/g de thiophène lors de perçage à température ambiante.⁴³ Bien que menés à 373 K, les tests montrent que le CPO-27 Ni et le HKUST-1 adsorbent des quantités de thiophène similaires à celles trouvées sur la NaX (1,7 mmol/g pour le HKUST-1, 1mmol/g pour le CPO-27 Ni) tout en possédant des sélectivités plus élevées (1,9 pour le HKUST-1 et 6,0 pour le CPO-27 Ni).

Il est important de noter qu'aucune spécification sur le taux de molécules azotées n'est définie par la directive 2009/30/CE du parlement européen. Les composés soufrés ne doivent pas excéder 10 ppm et les composés azotés (majoritairement composés de propionitrile) sont présents à hauteur de 5 ppm dans les essences. Notre étude montre que l'ajout de pyridine dans une charge composée d'octane, de toluène et de thiophène diminue considérablement les quantités adsorbées de thiophène par le HKUST-1 qui passent de 1,7 à 0,4 mmol/g. L'utilisation d'un tel adsorbant en désulfuration des essences pourrait être problématique si les essences contiennent d'autres molécules azotées, oxygénées ou des alcènes qui pourraient également rentrer en compétition avec les molécules soufrées.

Un autre point important pour pouvoir envisager l'utilisation d'un adsorbant en désulfuration est sa capacité à être régénéré avec un hydrocarbure présent sur la raffinerie. Nous avons donc étudié le para-xylène (molécule représentative d'un aromatique et choisie pour des raisons analytiques) comme désorbant et avons montré que ce dernier permet la régénération d'une colonne de HKUST-1 saturé en thiophène pour une température égale à la température d'adsorption. La forte interaction entre le CPO-27 Ni et le thiophène ne permet pas la régénération totale de cet adsorbant avec du para-xylène à 373 K. Le choix d'un désorbant est difficile puisque ce dernier doit posséder une interaction suffisamment forte avec la structure de l'adsorbant pour déplacer les molécules adsorbées mais doit également pouvoir être désorbé par la molécule cible de la charge lors du cycle d'adsorption suivant. Lors de l'ajout de pyridine dans la charge initiale composée d'octane, de toluène et de thiophène, le HKUST-1 interagit très fortement avec la pyridine si bien que cette dernière ne peut pas être entièrement désorbée dans nos conditions avec du para-xylène car il ne possède pas une interaction suffisante avec l'adsorbant. Peut-être que l'utilisation d'un alcène comme désorbant pourrait être la solution. En effet, nous avons montré précédemment que les matériaux possédant des centres métalliques insaturés interagissent plus fortement avec les oléfines qu'avec les aromatiques.

En conclusion, les MOFs s'avèrent être d'excellents candidats pour l'adsorption sélective des molécules soufrées. Cependant, la charge à traiter devra contenir une très faible quantité de composés azotés afin d'éviter des problèmes d'empoisonnement de l'adsorbant.

Références bibliographiques

1. Yu M., Hunter J.T., Falconer J.L., Noble R.D., “Adsorption of benzene mixtures on silicalite-1 and NaX zeolites”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 376-385 (2006).
2. Pope C.G., “Sorption of benzene, toluene and p-xylene on silicalite and H-ZSM-5”, *The Journal of Physical Chemistry*, 90, 835-837 (1986).
3. Richards R.E., Rees L.V.C., “Sorption and packing of n-alkane molecules in ZSM-5”, *Langmuir*, 3, 335-340 (1987).
4. Ruthven D.M., Kaul B.K., “Adsorption of aromatic hydrocarbons in NaX zeolite. 1. Equilibrium”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 2047-2052 (1993).
5. Calero S., Dubbeldam D., Krishna R., Smit B., Vlugt T.J.H., Denayer J.F.M.; Martens J.A., Maesen T.L.M, “Understanding the Role of Sodium during Adsorption: A Force Field for Alkanes in Sodium-Exchanged Faujasites”, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 11377-11386 (2004).
6. Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture”, *Science*, 319, 939-943 (2008).
7. Park K.S., Ni Z., Cote A.P., Choi J.Y., Huang R.D., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O’Keeffe M., Yaghi O.M., “Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 10186-10191 (2006).
8. Moggach S., Bennett T., Cheetham A., “The Effect of Pressure on ZIF-8: Increasing Pore Size with Pressure and the Formation of a High-Pressure Phase at 1.47 GPa”, *Angewandte Chemie*, 121, 7221-7223 (2009).
9. Perez-Pellitero J., Amrouche H., Siperstein F.R., Pirngruber G., Nieto-Draghi C., Chaplais G., Simon-Masseron A., Bazer-Bachi D., Peralta D., Bats N., “Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Zeolitic Imidazolate Frameworks: Experiments and Simulations”, *Chemistry-A European Journal*, 16, 1560-1571 (2010).

10. Banerjee R., Furukawa H., Britt D., Knobler C., O'Keeffe M., Yaghi O.M., "Control of Pore Size and Functionality in Isorecticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 3875 (2009).
11. Altschuller A. P., "The Dipole Moments of Hydrocarbons", *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 538-540 (1953).
12. Mohameed H.A., Jdayil B.A., Takrouri K., "Separation of para-xylene from xylene mixture via crystallization", *Chemical Engineering and Processing*, 46, 25-36 (2007).
13. Minceva M., Rodrigues A.E., "Understanding and revamping of industrial scale SMB units for p-xylene separation", *Aiche Journal*, 53, 138-149 (2007).
14. Mellot C., Simonot-Grange M.H., Pilverdier E., Bellat J. P., Espinat D., "Adsorption of Gaseous P- or M-Xylene in Bax Zeolite - Correlation Between Thermodynamic and Crystallographic Studies", *Langmuir*, 11, 1726-1730 (1995).
15. Plee D., Methivier A., "Agglomerated zeolitic adsorbents, their process of preparation and their uses", *United States Patent 7452840* (2008).
16. Kulprathipanja S., "Process for the adsorptive separation of metaxylene from aromatic hydrocarbons", *United States Patent 5382747* (1995).
17. Leflaive P., Barthelet K., "Process for separating meta-xylene from a feed of aromatic hydrocarbons by liquid phase adsorption", *United States Patent 7468468* (2008).
18. Cottier V., Bellat J. P., Simonot-Grange M. H., Methivier A., "Adsorption of p-xylene/m-xylene gas mixtures on BaY and NaY zeolites : Coadsorption equilibria and selectivities", *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 4798-4802 (1997).
19. Alaerts L., Kirschhock C.E.A., Maes M., Van der Veen M.A., Finsy V., Depla A., Martens J.A., Baron G.V., Jacobs P.A., Denayer J.E.M., De Vos D.E., "Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium(IV) terephthalate MIL-47", *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, 4293-4297 (2007).
20. Finsy V., Verelst H., Alaerts L., De Vos D., Jacobs P.A., Baron G.V., Denayer J.F.M., "Pore-filling-dependent selectivity effects in the vapor-phase separation of

- xylene isomers on the metal-organic framework MIL-47”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 7110-7118 (2008).
21. Alaerts L., Maes M., Giebel L., Jacobs P.A., Martens J.A., Denayer J.F.M., Kirschhock C.E.A., De Vos D.E., “Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 14170-14178 (2008).
 22. Nicolau M.P.M., Barcia P. S.; Gallegos J.M., Silva J.A.C., Rodrigues A. E., Chen B., “Single and Multicomponent Vapor-Phase Adsorption of Xylene Isomers and Ethylbenzene in a Microporous Metal-Organic Framework”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 13173-13179 (2009).
 23. Gu Z. Y., Yan X. P., “Metal-Organic Framework MIL-101 for High-Resolution Gas-Chromatographic Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene”, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 1477-1480 (2010).
 24. Fairen-Jimenez D., Seaton N. A., Duren T., “Unusual Adsorption Behavior on Metal-Organic Frameworks”, *langmuir*, 26, 14694-14699 (2010).
 25. Hartmann M., Kunz S., Himsl D., Tangermann O., Ernst S., Wagener A., “Adsorptive separation of isobutene and isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ”, *Langmuir*, 24, 8634-8642 (2008).
 26. Jolimaitre E., Ragil K., Tayakout-Fayolle M., Jallut C., “Separation of mono-dibranched hydrocarbons on silicalite”, *Aiche Journal*, 48, 1927-1937 (2002).
 27. Barcia P. S., Silva J. A. C., Rodrigues A.E., “Separation by Fixed-Bed Adsorption of Hexane Isomers in Zeolite BETA Pellets”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 4316-4328 (2006).
 28. Chen B.L., Liang C.D., Yang J., Contreras D.S., Clancy Y.L., Lobkovsky E.B., Yaghi O.M., Dai S., “A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes”, *Angewandte Chemie International Edition* 45, 1390-1393 (2006).
 29. Jiang J. W., Sandler S. I., “Monte Carlo simulation for the adsorption and separation of linear and branched alkanes in IRMOF-1”, *Langmuir*, 22, 5702-5707 (2006).

30. Zhang L., Wang Q., Wu T., Liu Y.C., “Understanding adsorption and interactions of alkane isomer mixtures in isorecticular metal-organic frameworks”, *Chemistry-A European Journal*, 13, 6387-6396 (2007).
31. Dubbeldam D., Galvin C. J., Walton K. S., Ellis D. E., Snurr, R. Q., “Separation and molecular-level segregation of complex alkane mixtures in metal-organic frameworks”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 10884-10885 (2008).
32. Luebbers M. T., Wu T., Shen L., Masel R. I., “Effects of Molecular Sieving and Electrostatic Enhancement in the Adsorption of Organic Compounds on the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8”, *Langmuir*, 26, 15625-15633 (2010).
33. Chang N., Gu Z. Y, Yan X. P., “Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanocrystal Coated Capillary for Molecular Sieving of Branched Alkanes from Linear Alkanes along with High-Resolution Chromatographic Separation of Linear Alkanes”, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 13645-13647 (2010).
34. Barcia P. S., Zapata F., Silva J. A. C., Rodrigues A. E., Chen B., “Kinetic Separation of Hexane Isomers by Fixed-Bed Adsorption with a Microporous Metal-Organic Framework”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111, 6101-6103 (2007).
35. Spencer E.C., Angel R.J., Ross N.L., Hanson B.E., Howard J.A.K., “Pressure-Induced Cooperative Bond Rearrangement in a Zinc Imidazolate Framework: A High-Pressure Single-Crystal X-Ray Diffraction Study”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 4022-4026 (2009).
36. Denayer J.F.M., Ocakoglu R.A., Arik I C., Kirschhock C.E.A., Martens J.A., Baron G.V., “Rotational Entropy Driven Separation of Alkane/Isoalkane Mixtures in Zeolite Cages”, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 400-403 (2005).
37. Denayer J.F.M., Ocakoglu A.R., Martens J.A., Baron G.V., “Investigation of inverse shape selectivity in alkane adsorption on SAPO-5 zeolite using the tracer chromatography technique”, *Journal of Catalysis*, 226, 240-244 (2004).
38. Denayer J.F.M., Ocakoglu R.A., Thybaut J., Marin G., Jacobs P., Martens J., Baron G.V., “n- and Isoalkane Adsorption Mechanisms on Zeolite MCM-22”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 8551-8558 (2006).

39. Barcia P.S., Guimaraes D., Mendes P.A.P., Silva J.A.C., Guillerm V., Chevreau H., Serre C., Rodrigues A.E., “Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 139, 67-73 (2011).
40. Achmann S., Hagen G., Hämmerle M., Malkowsky I. M., Kiener C., Moos R., “Sulfur Removal from Low-Sulfur Gasoline and Diesel Fuel by Metal-Organic Frameworks” *Chemical Engineering & Technology*, 33, 275-280 (2010).
41. Cychosz K. A., Wong-Foy A. G., Matzger A. J., “Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: Removal of organosulfur compounds”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 6938 (2008).
42. Cychosz K. A., Wong-Foy A. G., Matzger A. J., “Enabling Cleaner Fuels: Desulfurization by Adsorption to Microporous Coordination Polymers”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 14538-14543 (2009).
43. Laborde-Boutet C., Joly G., Nicolaos A., Thomas M., Magnoux P., “Selectivity of Thiophene/Toluene Competitive Adsorptions onto NaY and NaX Zeolites”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 6758-6764 (2006).
44. Oliveira M.L.M., Miranda A.A.L., Barbosa C.M.B.M., Cavalcante Jr, Azevedo D.C.S., Rodriguez-Castellon E., “Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II)”, *Fuel*, 88, 1885-1892 (2009).
45. Wardencki W., Staszewski R., “Dynamic adsorption of thiophenes, thiols and sulphides from n-heptane solutions on molecular sieve 13X”, *Journal of Chromatography A*, 91, 715-722 (1974).
46. Garcia C.L., Lercher J.A., “Adsorption and surface reactions of thiophene on ZSM 5 zeolites”, *The Journal of Physical Chemistry*, 96, 2669-2675 (1992).
47. Richardeau D., Joly G., Canaff C., Magnoux P., Guisnet M., Thomas M., Nicolaos A., “Adsorption and reaction over HFAU zeolites of thiophene in liquid hydrocarbon solutions”, *Applied Catalysis A: General*, 263, 49-61 (2004).
48. Chica A., Strohmaier K., Iglesia E., “Adsorption, Desorption, and Conversion of Thiophene on H-ZSM5”, *Langmuir*, 20, 10982-10991 (2004).

49. Chica A., Strohmaier K. G., Iglesia E., “Effects of zeolite structure and aluminum content on thiophene adsorption, desorption, and surface reactions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 60, 223-232 (2005).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de la thèse était d'évaluer l'intérêt des Metal-Organic Frameworks en séparation des hydrocarbures. Les résultats obtenus au cours de ces trois années nous permettent de mieux comprendre le comportement de ces matériaux vis-à-vis de mélange d'hydrocarbures mais donne également de sérieuses pistes pour l'utilisation de ces matériaux dans un contexte industriel.

Notre étude nous a permis de mettre en évidence que les MOFs possédant un centre métallique insaturé (HKUST-1 et CPO-27) présentent un comportement similaire à celui des zéolithes contenant des cations de compensation mais avec des sélectivités inférieures. En effet, les interactions avec une zéolithe cationique comme la NaY sont toujours beaucoup plus fortes que pour les MOFs. Il est certain que la très forte polarité de la zéolithe induite par les cations de compensation favorise considérablement les interactions de type spécifique. Néanmoins, les MOFs possédant des centres métalliques insaturés présentent des sélectivités tout à fait exploitables et peuvent donc être utilisés dans des procédés industriels. Ainsi, ces MOFs pourront compléter la gamme des adsorbants existante en proposant des matériaux de sélectivité moins élevée que certaines zéolithes mais qui seront plus facilement régénérables. Le centre métallique insaturé des MOFs et les cations de compensation des zéolithes ne sont néanmoins pas accessibles aussi facilement ce qui peut parfois entraîner des inversions de sélectivité pour certaines séparations comme celle des alcènes et des aromatiques. De plus, cette faible interaction entre les centres métalliques insaturés des MOFs et les noyaux aromatiques peut s'avérer utile pour certaines séparations comme celle de l'adsorption sélective des thiophènes.

La comparaison de MOFs sans centres métalliques insaturés et de zéolithes non polaires montrent elles aussi des comportements similaires pour les séparations basées sur des interactions non spécifiques. Là encore, les zéolithes comme la bêta silicique sont plus sélectives que les MOFs comme les ZIFs. Cette meilleure sélectivité de la zéolithe bêta est attribuée à sa structure en canaux où les interactions de type Van der Waals avec les molécules seront plus nombreuses que dans des cages comme celles du ZIF-8 et du ZIF-76.

L'étude du RHO-ZMOF a démontré que ce matériau possède un comportement similaire aux zéolithes cationiques en adsorbant préférentiellement les hydrocarbures aromatiques aux

Conclusion générale et perspectives

alcènes. Néanmoins, la faible stabilité thermique du RHO-ZMOF ne permet pas d'activer complètement notre composé en retirant les molécules d'eau physisorbées aux cations de compensation. Il en résulte que le RHO-ZMOF possède des sélectivités très faibles en comparaison de celles obtenues sur des zéolithes telles que la NaY. Il serait intéressant d'obtenir une telle structure avec une stabilité thermique supérieure afin de pouvoir combiner les avantages des zéolithes à ceux des MOFs.

Suite à cette étude qui a permis de mettre en évidence quelques généralités sur les interactions susceptibles de s'établir entre différents MOFs (polaires / non polaires, avec ou sans centre métallique insaturé), la performance des MOFs a été évaluée pour des séparations plus particulières, c'est-à-dire correspondant à des procédés industriels.

La première des séparations envisagées sur les MOFs à large porosité (HKUST-1, CPO-27, ZIF-8) est celle des xylènes. L'ordre normal d'élution des isomères de xylènes sur une structure possédant de grande cage est le suivant : ortho-xylène>méta-xylène>para-xylène. Cet ordre est valable quel que soit la polarité des adsorbants. Tout ordre d'élution différent peut être expliqué par des spécificités de la structure. Par exemple, dans le cas du ZIF-8, l'adsorption préférentielle du para-xylène par rapport à l'ortho-xylène est due à un effet de tamisage car l'ortho-xylène ne rentre pas dans les pores du matériau. La zéolithe béta se comporte comme un adsorbant apolaire classique à l'exception de la sélectivité PX/OX. Dans cette séparation, la zéolithe adsorbe préférentiellement le para-xylène par rapport à l'ortho-xylène car ce dernier est linéaire et par conséquent va pouvoir maximiser les interactions de Van der Waals dans les canaux de la zéolithe en comparaison de l'ortho-xylène. Enfin, à fort taux de remplissage, la NaY adsorbera préférentiellement le méta-xylène à l'ortho-xylène pour des raisons entropiques (réarrangement des molécules de méta-xylène dans les pores). Au final, seul le ZIF-8 s'avère être un adsorbant capable de rivaliser avec la BaX, autant en terme de sélectivité qu'en terme de capacité.

En revanche, la faible interaction des MOFs possédant des centres métalliques insaturés avec les aromatiques peut être exploitée en adsorption sélective du thiophène. Nous avons ainsi montré que contrairement à beaucoup de zéolithes, les MOFs étaient capables d'adsorber très largement le composé soufré par rapport au toluène et sont, par conséquent, de très bons candidats pour des applications telles que la désulfuration des essences. Néanmoins, il conviendra de trouver un désorbant efficace pour régénérer l'adsorbant.

Conclusion générale et perspectives

Pour les ZIFs dont l'ouverture des pores est de l'ordre de quelques angströms, il a semblé que la séparation industrielle qui pourrait être réalisée est celle des paraffines linéaires et branchées, voire celle des paraffines mono-branchées et di-branchées. Le ZIF-76 laisse entrer toutes les paraffines dans sa porosité mais possède des affinités différentes pour chacune d'entre elles : ils les séparent thermodynamiquement dans l'ordre suivant, 2,2-DMB > 3-MP > nC6. Pour le ZIF-8 et l'IM-22, des tendances similaires sont observées : ils séparent les paraffines linéaires et mono-branchées par un mécanisme cinétique et les mono-branchées et di-branchées par un mécanisme d'exclusion stérique. Les résultats sur le ZIF-8 sont assez étonnants compte tenu de l'ouverture théorique des cages du ZIF-8 (3,4 Å) qui ne devrait laisser rentrer aucune des trois molécules. Mais on suppose que sous l'effet d'une certaine pression partielle en adsorbant la flexibilité des ligands au niveau de la fenêtre des pores permet l'entrée des molécules dans les cages (à l'exception du 2,2-diméthylbutane). Comparativement à la zéolithe 5A qui est l'adsorbant utilisé actuellement dans le procédé, les ZIFs s'avèrent être des adsorbants très prometteurs pour optimiser les performances de ce procédé en permettant un meilleur rendement (quantités adsorbées du ZIF-8 supérieures à celles de la zéolithes 5A) ainsi qu'un meilleur tamisage moléculaire avec la possibilité de séparer les paraffines branchées des paraffines di-branchées. Enfin, la possibilité d'optimiser la taille des entrées des pores ainsi que leurs polarités en jouant sur la nature de la fonctionnalisation de leurs ligands laissent imaginer que les séparations présentées dans ce manuscrit pourraient être encore améliorées.

En perspective, ils seraient intéressant d'étudier les phénomènes de flexibilité dans les ZIFs notamment à l'aide de techniques telles que la diffraction de rayons X in situ. Cela permettrait d'évaluer le diamètre d'ouverture maximum des pores mais serait également utile pour étudier la contribution de la température et de la pression partielle sur la flexibilité du matériau. Les isothermes de type V, sont encore difficilement interprétables. Des études supplémentaires permettraient de mieux comprendre leurs apparitions ainsi que la forme de l'isotherme car il est encore difficile de se prononcer sur la nature de la cassure. En effet, la littérature n'est pas claire à ce sujet et il est difficile de savoir si cette cassure est due à une transition de phase (condensation) ou simplement une densification de la phase adsorbée.

Bien évidemment, notre étude n'est qu'une étape préliminaire : il n'est pas possible d'affirmer que les MOFs ont un avenir en tant qu'adsorbant sans des études supplémentaires. Il

Conclusion générale et perspectives

conviendra également d'étudier la mise à l'échelle des synthèses à l'échelle industrielle. Pour l'heure, BASF a commencé à produire et à commercialiser quelques MOFs notamment le ZIF-8 étudié dans ce manuscrit. Le ZIF-8 fait partie des MOFs les plus stables thermiquement et est très hydrophobe. Il n'existe que très peu d'information concernant la stabilité des MOFs dans des conditions proches de celle des applications visées. Des tests de vieillissement sur ces matériaux permettraient de se faire une idée plus précise sur la possibilité d'utiliser ces matériaux en milieu industriel. Un autre point important consisterait à étudier la mise en forme de ces matériaux. Actuellement très peu d'études traitent de ce problème qui pourtant est une étape cruciale avant de pouvoir utiliser des MOFs comme adsorbants. Enfin, il conviendra d'étudier le prix de revient des adsorbants. Actuellement les ligands organiques utilisés pour la synthèse des matériaux coûtent chers et il est inconcevable de synthétiser ces matériaux à l'échelle industrielle sans une baisse conséquente de ces prix. Si toutes ces étapes sont complétées avec succès, il est bien évident que les MOFs trouveront leur place parmi les adsorbants utilisés dans les procédés d'adsorption. Ces matériaux pourront directement concurrencer les zéolithes en terme de performances, voire même trouver des applications là où aucune zéolithe n'en a trouvé.

ANNEXES

Annexe A. Liste des solvants et réactifs utilisés lors des synthèses

Nom du composé	Formule chimique	n° CAS	Fournisseur	Pureté (%)
nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10031-43-3	Sigma-Aldrich	99
nitrate de magnésium	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13446-18-9	Sigma-Aldrich	98
nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10026-22-9	Alfa Aesar	98
nitrate de zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10196-18-6	Sigma-Aldrich	98
nitrate d'indium	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	207398-97-8	Alfa Aesar	99,99
acétate de nickel	$\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6018-89-9	Sigma-Aldrich	99
acide trimésique	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$	554-95-0	Alfa Aesar	98
acide 2,5-dihydroxytéréphtalique	$(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2-1,4-(\text{CO}_2\text{H})_2$	610-92-4	Sigma-Aldrich	98
acide 4,5-dicarboximidazolique	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	570-22-9	Alfa Aesar	97
HPP	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3$	5807-14-7	Sigma-Aldrich	
5-chlorobenzimidazole	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$	4887-82-5	Aldrich	96
5-bromobenzimidazole	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$	4887-88-1	Maybridge	
5-nitrobenzimidazole	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$	94-52-0	Acros Organics	98
5-méthylbenzimidazole	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$	614-97-1	Aldrich	98
2-méthylimidzole	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	693-98-1	Aldrich	99
Imidazole	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	288-32-4	Aldrich	
diméthylformamide	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	68-12-2	Sigma-Aldrich	99
diéthylformamide	$\text{HCON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	617-84-5	Alfa Aesar	99
tétrahydrofurane	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	109-99-9	Sigma-Aldrich	99
1-propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	71-23-8	Alfa Aesar	

Annexe B. Liste des hydrocarbures utilisés lors des tests d'adsorption

Nom du composé	Formule chimique	n° CAS	Fournisseur	Pureté (%)
octane	C ₈ H ₁₈	111-65-9	Alfa Aesar	98
1-octane	C ₈ H ₁₆	111-66-0	Aldrich	98
para-xylène	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106-42-3	Sigma-Aldrich	99
méta-xylène	C ₈ H ₁₀	108-38-3	Fluka	99
ortho-xylène	C ₈ H ₁₀	95-47-6	Fluka	98
éthylbenzène	C ₈ H ₁₀	100-41-4	Fluka	98
hexane	C ₆ H ₁₄	110-54-3	Fluka	99
3-méthylpentane	C ₆ H ₁₄	96-14-0	Aldrich	99
2,2-diméthylbutane	C ₆ H ₁₄	75-83-2	Fluka	99
toluène	C ₇ H ₈	108-88-3	Carlo Erba	99,8
thiophène	C ₄ H ₄ S	110-02-1	Alfa Aesar	99
pyridine	C ₅ H ₅ N	110-86-1	Alfa Aesar	99

Annexe C. Protocoles de synthèse utilisés des matériaux du manuscrit

C-1. Synthèse du HKUST-1 selon le protocole de Bordiga

Nom usuel du composé : HKUST-1

Formule chimique du composé : $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

Référence de la description de la structure :

Chui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. A., "Chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ", *Science*, 283, 1148-1150, (1999).

Référence du mode opératoire utilisé :

Bordiga S., Regli L., Bonino F., Groppo E., Lamberti C., Xiao B., Wheatley P.S., Morris R.E., Zecchina A., "Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 2676-2685, (2007).

Mode opératoire issu de la littérature : 3 mmol de nitrate de cuivre et 2 mmol d'acide trimésique sont mélangées dans un mélange (50:50) de 12 ml d'eau et d'éthanol dans la chemise en téflon d'un autoclave. La solution est agitée durant 30 min à température ambiante. Le mélange est par la suite porté à une température de 383 K pendant 24 h. Après cette période de chauffage l'autoclave est refroidi puis le contenu filtré sur büchner.

Mode opératoire utilisé dans le manuscrit : le mode opératoire utilisé pour obtenir le HKUST-1 est identique à celui de la littérature sauf que la synthèse est effectuée dans un autoclave de 1 litre et que le taux de remplissage de l'autoclave est fixé à 50 %. 125 mmol de nitrate de cuivre et 83,3 mmol d'acide trimésique sont mélangées dans une solution de 500 mL d'eau et d'éthanol (50:50) dans la chemise en Téflon d'un autoclave de 1 litre. L'autoclave est fermé et chauffé à 383 K pendant une durée de 24 heures. L'autoclave est ensuite refroidi et son contenu filtré sur Büchner. Le produit obtenu est rincé abondamment sur le Büchner avec de l'éthanol absolu. Le produit résultant est de couleur bleu.

Commentaire : l'analyse par diffraction des rayons X du HKUST-1 synthétisé selon le protocole de Bordiga et al. donne un pic supplémentaire pour $2\theta = 22,9^\circ$. Le HKUST-1 est synthétisable en utilisant un mélange DMF/eau et ne présente pas de pic supplémentaire. En

revanche, le DMF est difficile à éliminer. Un échange chimique du DMF contenu dans les pores par du méthanol est nécessaire pour pouvoir libérer la porosité de ce matériau. Par conséquent, en vue de faire des tests d'adsorption, il est préférable de synthétiser le HKUST-1 dans un mélange eau/éthanol qui permettra d'obtenir un matériau possédant un volume poreux supérieur au HKUST-1 synthétisé en présence de DMF.

C-2. Synthèse du CPO-27 nickel selon le protocole de Dietzel

Nom usuel du composé : CPO-27 Ni

Formule chimique du composé : Ni₂(dhtp)

Référence de la description de la structure de la structure :

Dietzel P. D. C., Panella B., Hirscher M., Blom R., Fjellvag H., “Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework”, *Chemical Communications*, 959-961, (2006).

Référence de la description du mode opératoire utilisé :

Dietzel P. D. C., Panella B., Hirscher M., Blom R., Fjellvag H., “Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework”, *Chemical Communications*, 959-961, (2006).

Mode opératoire issu de la littérature : 1,5 mmol d'acétate de nickel tétrahydraté sont dissout dans 10 mL d'eau et 0,75 mmol d'acide 2,5-dihydroxithéréphtalique sont dissout dans 10 mL de tétrahydrofurane. Les deux solutions sont mélangées dans un autoclave avec chemise en Téflon qui est ensuite chauffé à 383 K pendant 3 jours. L'autoclave est par la suite refroidit et son contenu est filtré puis lavé avec de l'eau.

Mode opératoire utilisé dans le manuscrit : le mode opératoire utilisé pour obtenir le CPO-27 Ni est identique à celui de la littérature sauf que la synthèse est effectuée dans un autoclave de 1 litre et que le taux de remplissage de l'autoclave est fixé à 50 %. 75 mmol d'acétate de nickel sont dissout dans 250 mL d'eau et 37,5 mmol d'acide 2,5-dihydroxithéréphtalique sont dissout dans 250 mL de tétrahydrofurane. Les deux solutions sont ensuite mélangées dans la chemise en Téflon d'un autoclave de 1 L qui est chauffé à 383 K pendant 3 jours. L'autoclave est, par la suite, refroidi et son contenu est filtré puis lavé avec de l'éthanol. Le produit obtenu est de couleur jaune.

Commentaire : le produit est facilement activable en chauffant à 503 K (sous hélium) sans aucun traitement chimique préalable.

C-3. Synthèses des MOF-74 cobalt, MOF-74 magnésium et MOF-74 zinc selon le protocole de Yaghi

Noms usuels des composés : MOF-74 cobalt, MOF-74 magnésium et MOF-74 zinc

Formule chimique du composé : $M_2(\text{dhtp})$ (avec $M = \text{Zn, Co ou Mg}$)

Référence de la description de la structure de la structure :

Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., “Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks”, *Journal of the American Chemical Society* 128, 1304-1315, (2006).

Référence de la description du mode opératoire utilisé :

Rowsell J. L. C., Yaghi O. M., “Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks”, *Journal of the American Chemical Society* 128, 1304-1315, (2006).

Mode opératoire issu de la littérature pour l'obtention du MOF-74 zinc : 13 mmol d'acide 2,5-dihydroxytéréphthalique et 38 mmol de nitrate de zinc tétrahydraté sont dissous dans 500 ml de diméthylformamide dans un récipient en verre de 1 L. 25 ml d'eau déionisé sont alors ajoutés à la solution. Le récipient en verre est alors fermé et est chauffé à 373 K durant 20 h. Après refroidissement, la solution mère est alors remplacée par du méthanol dans lequel les cristaux resteront immergés durant 6 jours (le méthanol est changé trois fois durant cette période).

Mode opératoire utilisé dans le manuscrit : les modes opératoires utilisés pour obtenir les MOF-74 sont identiques à celui de la littérature sauf que la synthèse est effectuée dans des bouteilles en Téflon de 1 litre et que le nitrate de zinc est hexahydraté (et non tétrahydraté comme le dit la publication). Dans le cas du MOF-74 à base de cobalt, la synthèse est facilement extrapolable dans des bouteilles en Téflon de 2 L (pour 1 litre de solvant) en multipliant les quantités de réactif de la publication par 2 (nous n'avons pas essayé de synthétiser les autres isomorphes dans un tel volume). Ce même protocole permet d'obtenir le MOF-74 à base de zinc mais également les MOF-74 à base de cobalt et magnésium en

changeant simplement le nitrate de zinc par les précurseurs métalliques à base de nitrate correspondant. Le diméthylformamide contenu dans les pores est échangé par du méthanol par échange chimique. Après synthèse, les cristaux obtenus sont filtrés puis replacés dans une bouteille en Téflon. Les MOF-74 sont alors immergés dans du méthanol et chauffés à 343 K pendant des durées variables selon l'isomorphe. Il conviendra de laisser le MOF-74 à base de cobalt deux semaines dans le méthanol, les MOF-74 à base de magnésium et de zinc durant une période quatre semaines. Durant cette période, le méthanol est changé tous les deux jours. Les produits obtenus sont de couleur noir, jaune foncé et jaune clair respectivement pour le MOF-74 cobalt, le MOF-74 zinc et le MOF-74 magnésium.

Commentaire : Il est possible d'obtenir les MOF-74 à base de cobalt et de magnésium en utilisant un mélange de solvants constitué de tétrahydrofurane et d'eau. Les composés obtenus présentent des diffractogrammes des rayons X identiques à ceux trouvés en synthétisant les composés dans un mélange diméthylformamide/eau. Néanmoins, nous n'avons pas réussi à activer les composés obtenus par le mélange tétrahydrofurane/eau (à l'exception de l'isomorphe à base de nickel). Il est également intéressant de noter une différence de couleur entre le MOF-74 synthétisé en présence de diméthylformamide et celui synthétisé en présence de tétrahydrofurane. Dans le cas d'une synthèse utilisant du tétrahydrofurane, le produit obtenu est de couleur rouge alors que dans le cas d'une synthèse utilisant du diméthylformamide le produit est de couleur noir.

C-4. Synthèse du RHO-ZMOF

Nom usuel du composé : RHO-ZMOF

Formule chimique du composé : $\text{In}_{48}(\text{4,5-dcIm})_{96}\text{Na}_{48}$

Référence de la description de la structure :

1-Liu Y. L., Kravtsov V. C., Larsen R., Eddaoudi M., “Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities”, *Chemical Communications*, 1488-1490, (2006)..

2- Nouar F., Eckert J., Eubank J. F., Forster P., Eddaoudi M., “Zeolite-like Metal- Organic Frameworks (ZMOFs) as Hydrogen Storage Platform: Lithium and Magnesium Ion-Exchange and H₂-(rho-ZMOF) Interaction Studies”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 2864-2870, (2009).

Modes opératoires issus de la littérature pour l’obtention du RHO-ZMOF : deux modes de préparations ont été présentés par *Eddaoudi et al.*. Ces deux protocoles de synthèse diffèrent par l’utilisation ou non d’un agent structurant.

Protocole n°1 : 0,087 mmol d’acide 4,5-imidazoledicarboxylique et 0,044 mmol de nitrate d’indium dihydraté sont dissous dans une solution contenant 1 mL de diméthylformamide, 1 mL d’acétonitrile, 0,2 mL d’une solution à 0,42 mol/L de 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine (HPP) dans du diméthylformamide et 0,125 mL d’une solution à 3,5 mol/L d’acide nitrique dans du diméthylformamide. La solution est placée dans un vial de 20 mL et est chauffée durant 12 h à 358 K puis 14 h à 373 K. Le produit est alors filtré et le HPP est échangé avec du sodium en immergeant les cristaux dans une solution de nitrate de sodium (1 mol/L dans un mélange eau/éthanol (0,75 : 0,25)). Dans ce protocole, le HPP se dégrade en HPP⁺ et joue le rôle de cation extracharpente.

Protocole n°2 : 0,174 mmol d’acide 4,5-imidazoledicarboxylique et 0,087 mmol de nitrate d’indium dihydraté sont dissous dans 4 mL de diméthylformamide. La solution est placée dans un autoclave de 40 mL qui est chauffé à 393 K pendant 3 jours. La montée et la descente en température s’effectuent avec une rampe de 1 K/min. Dans ce protocole, le diméthylformamide se dégrade en DMA⁺ (diméthylamonium) et joue le rôle de cation extracharpente.

Applications des modes opératoires d'Eddaoudi :

Protocole n°1 : le RHO-ZMOF n'a été obtenu que trois fois de façon pure sur 17. Malgré des essais de variation de température et de variation du ratio des réactifs, la synthèse du matériau n'est pas reproductible et le RHO-ZMOF est toujours obtenu en mélange avec une autre phase inconnue et non indexable. La différence de couleur et de morphologie entre le RHO-ZMOF (cristaux transparents) et la poudre blanchâtre a permis de séparer les deux phases manuellement pour pouvoir les analyser séparément par diffraction de rayons X (Figure 1).

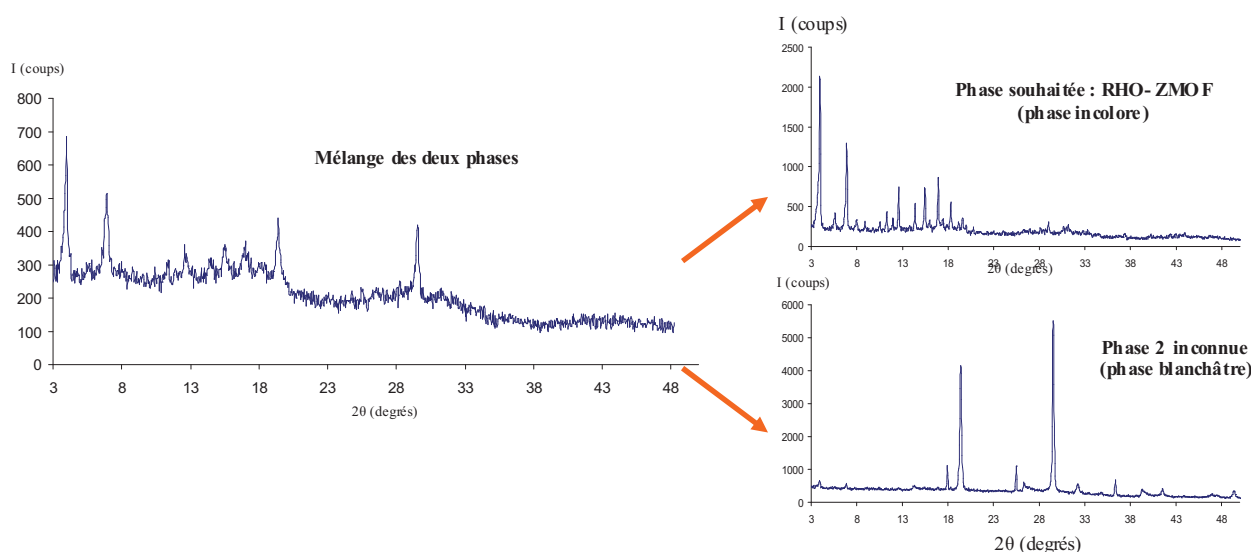


Figure 1 : mise en évidence des deux phases obtenues lors de l'application du protocole d'Eddaoudi.

Les quelques milligramme de RHO-ZMOF obtenus purs ont été analysés par adsorption d'azote et ne montrent aucune porosité. Il est probable que le HPP⁺ occupe toute la porosité.

Protocole n°2 : aucun produit obtenu.

Mode opératoire utilisé dans le manuscrit : 65,3 mmol d'acide 4,5-imidazolecarboxylique et 32,6 mmol de nitrate d'indium dihydraté sont dissous dans 500 mL d'une solution de diméthylformamide/diéthylformamide (50 : 50). La solution est agitée jusqu'à dissolution des précurseurs et est ensuite introduite dans un autoclave possédant une chemise en Téflon de 1 L. L'autoclave est alors chauffé à 426 K pendant 5 jours. Le contenu de l'autoclave est ensuite filtré et lavé abondamment avec du diméthylformamide. Plus de 20 g de RHO-ZMOF purs sont alors obtenus et sont réintroduits dans une bouteille en Téflon. Les cristaux sont alors immergés dans de l'acétonitrile et l'ensemble est chauffé à 353 K pendant une

semaine afin d'échanger le diméthylformamide et/ou le diéthylformamide contenus dans les pores par de l'acétonitrile. Nous n'avons pas tenté d'échanger le DMA⁺ contenu dans les pores par du Na⁺. Le RHO-ZMOF utilisé dans le manuscrit possède donc le DMA⁺ comme contre ion.

C-5. Synthèses du ZIF-76

Nom usuel du composé : ZIF-76

Formule chimique du composé : Zn(Im)(ChbIm)

Référence de la description de la structure:

Banerjee R., Phan A., Wang B., Knobler C., Furukawa H., O'Keeffe M., Yaghi O.M., “High throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture”, *Science*, 319, 939-943, (2008).

Mode opératoire issu de la littérature pour l'obtention du ZIF-76 : 0,15 ml d'une solution d'imidazole à 0,15 mol/L dans un solvant de type formamide sont mélangés à 0,075 mL d'une solution de 5-chlorobenzimidazole à 0,15 mol/L et à 0,075 mL d'une solution de nitrate de zinc à 0,15 mol/L dans de svial de 3 mL. Le mélange est alors chauffé à 338 K pendant 5 jours. Le solvant de synthèse n'est pas précisé dans la publication (il pourrait s'agir de DMF, DEF, DMA ou un mélange de ces solvants).

Mode opératoire utilisé dans le manuscrit : l'application du mode opératoire de Yaghi et al. en utilisant un mélange de solvant DMF/DEF (50 : 50) permet d'obtenir le bon composé mais seulement à l'échelle de quelques milligrammes. Dans un premier temps, nous avons donc multiplié par deux la concentration en réactif dans la solution et avons constaté qu'aucun produit n'était obtenu au bout de 5 jours de synthèse à 343 K. Or une augmentation de la température à 363 K ne permet d'obtenir qu'un rendement de 27,5 % dans les mêmes conditions. Nous avons donc soupçonné que le pKa de la solution n'était pas suffisamment élevé pour pouvoir déprotonner tous les imidazoles pour obtenir un rendement correct. Des tests sont alors menés en modifiant la basicité de la solution par un ajout de soude (quantité ajustée en fonction de la quantité d'imidazole à déprotonner). Ainsi huit synthèses possédant une concentration en réactif deux fois plus élevée que celle proposée par Yaghi et un ratio variable de la quantité de soude sur la quantité d'imidazole sont effectuées sur des périodes de 5 et 30 jours. Ces expérimentations nous ont permis de trouver qu'un ajout de soude équivalent à la moitié du nombre total de moles d'imidazole permettait d'obtenir le ZIF-76 avec un rendement de 50,6 % (contre 27,6 % sans l'ajout de soude) en 5 jours et de 72 % en 30 jours (contre 73 % sans soude). L'ajout de soude dans le mélange réactionnel permet donc d'obtenir un rendement correct avec un temps de synthèse raisonnable. L'ajout de soude dans

Annexes

le mélange réactionnel et le temps de synthèse possèdent une très grande influence sur la taille des cristaux (Tableau 1).

Tableau 1 : diamètres moyens des cristaux en fonction du temps de synthèse et du ratio de soude

Temps de synthèse (jours)	$\frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{Imidazoles}}}$	Diamètres moyens des cristaux (μm)
5	0,0	57,0
5	0,5	1,2
30	0,0	232,0
30	0,5	0,8

Sans ajout de soude, les cristaux croissent au cours du temps de synthèse en passant de 57 μm au bout de 5 jours à 232 μm au bout de 30 jours. Ce phénomène de croissance n'est pas observé lors de l'ajout de soude : le diamètre des cristaux reste proche de 1 μm . Ainsi, sans ajout de soude, seuls quelques cristaux sont initialement produits et la grande quantité de réactif restante en solution permet leur croissance au cours du temps. A l'inverse, l'ajout de soude va déprotoner une grande quantité d'imidazole et va donc favoriser la phase de nucléation. En revanche, il ne reste plus suffisamment de réactif en solution pour permettre la phase de croissance. Au final, dans le cas de l'ajout d'une base dans le mélange réactionnel, on obtient un plus grand nombre de cristaux plus rapidement mais il s'agit de cristaux plus petits.

Le protocole de synthèse utilisé dans notre manuscrit est le suivant : 37,5 mmol d'imidazole, 18,8 mmol de 5-chlorobenzimidazole et 18,7 mmol de nitrate de zinc hexahydraté sont dissous dans 250 mL d'un mélange diméthylformamide/diéthylformamide (50:50) contenu dans une bouteille de 500 mL en téflon. Une fois tous les réactifs dissous, l'agitation est arrêtée et 28,2 mmol de soude sont introduites dans le mélange. Dès l'insertion de la soude, un précipité se forme. La bouteille en Téflon est alors fermée puis étuvée à 363 K pendant 5 jours. Le produit est alors filtré et lavé avec du diméthylformamide.

Commentaires : Il est possible d'obtenir des isomorphes du ZIF-76 suivant ce protocole de synthèse en remplaçant le nitrate de zinc par du nitrate de cobalt ou encore en remplaçant le 5-

chlorobenzimidazole par du 5-bromobenzimidazole, 5-méthylbenzimidazole ou encore du 5-nitrobenzimidazole. Les ZIF-76 à base de zinc et 5-chlorobenzimidazole, 5-bromobenzimidazole, 5-méthylbenzimidazole sont de couleur blanc. Les ZIF-76 à base de zinc/5-nitrobenzimidazole et à base de cobalt/5-chlorobenzimidazole sont respectivement de couleur rouge et violet.

Le ZIF-76 à base de zinc/5-nitrobenzimidazole n'est pas stable à l'air.

Selon le même protocole de synthèse, il est possible d'effectuer la synthèse du ZIF-76 à base de zinc et de 5-chlorobenzimidazole dans une bouteille en Teflon de 1 L.

Afin d'introduire le minimum d'eau dans le mélange de synthèse, la soude ajoutée provient d'une solution concentrée à 2,5 mole par litre. La quantité de soude introduite ne doit pas excéder la moitié du nombre total d'imidazole à déprotoner. Un excès de soude se traduira par la présence d'amorphe dans le produit final. Une quantité trop importante de soude peut également entraîner la formation d'un gel.

C-6. Synthèses de l'IM-22

Nom usuel du composé : IM-22

Formule chimique du composé : $Zn_{36}(2-Im)_x(5-ChbIm)_y$ (avec $x+y=72$)

Référence de la description de la structure: ce manuscrit

Modes opératoires utilisés dans le manuscrit : l'IM-22 a pu être synthétisé selon deux protocoles de synthèse différents.

Protocole 1 : 1,6 mmol de 2-méthylimidazole, 1,6 mmol de 5-chlorobenzimidazole et 0,8 mmol de nitrate de zinc hexahydraté sont dissous dans 10 mL d'un mélange diméthylformamide/diéthylformamide (50:50) dans une bouteille en Téflon de 20 mL. Le mélange est ensuite chauffé à 373 K pendant deux semaines. Les cristaux obtenus sont alors filtrés et lavés avec du diméthylformamide. Seuls quelques milligrammes de produit peuvent être obtenus par ce protocole de synthèse.

Protocole 2 : 80 mmol de 2-méthylimidazole, 80 mmol de 5-chlorobenzimidazole et 40 mmol de nitrate de zinc hexahydraté sont dissous dans 500 mL d'un mélange diméthylformamide/diéthylformamide (50:50) dans une bouteille en Téflon de 1 L. Le mélange est ensuite chauffé à 373 K pendant deux semaines. Une fois tous les réactifs dissous, l'agitation est arrêtée et 80 mmol de soude sont introduites dans le mélange. Dès l'insertion de la soude, un précipité se forme. La bouteille en Téflon est alors fermée puis étuvée à 373 K pendant 3 jours. Le produit se présente sous forme de gel. Il est déposé dans un creuset de calcination et est mis à sécher à 373 K pendant 2 heures. Au final le produit est obtenu sous forme de poudre cristalline.

Commentaires : dans le cas du protocole de synthèse n° 2, il est fort probable qu'une trop grande quantité de soude est été introduite dans le mélange réactionnel (un comportement similaire a déjà été observé dans le cas de la synthèse du ZIF-76). Cet excès de soude pourrait expliquer que le produit final obtenu par le protocole n°2 présente un volume poreux moins important que l'IM-22 obtenu via le protocole de synthèse sans soude (présence d'amorphe).

Annexe D. Méthodes d'analyses par chromatographie phase gaz

L'ensemble des techniques d'analyse utilisées lors des tests de séparation des hydrocarbures est résumé dans cette annexe. Les abréviations suivantes sont utilisées dans les tableaux récapitulatifs : 1-octène (=C8), octane (nC8), para-xylène (PX), méta-xylène (MX), ortho-xylène (OX), ethyl-benzène (EB), para-diethylbenzène (PEDB), hexène (nC6), 3-methylpentane (3-MP), 2,2-diméthylbutane (2,2-DMB), toluène (TOL), thiophène (THIO) et pyridine (PYR). Les chromatographies gaz utilisées pour les mesures sont des Agilent 6890 Plus.

D-1. Techniques d'analyse chromatographique utilisées dans le chapitre résultats pour l'analyse des différentes familles.

La technique chromatographique permettant d'analyser le mélange PX/OX est présentée dans l'annexe B-2.

	=C8/nC8	=C8/PX	nC8/PX
Type de colonne	J&W Scientific HP-5 (30 m × 320 µm × 0,25 µm)		
Gaz vecteur	Helium		
Température de l'analyse (K)	223	403	
Mode de régulation	Débit constant		
Débit de gaz vecteur (mL/min)	2,0	2,0	
Température de l'injecteur (K)	493		
Ratio de split (%)	25		
Temperature du FID (K)	523		
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	30		
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	400		
Débit de dilution avant FID (mL/min)	25		

D-2. Techniques d'analyse chromatographique utilisées dans le chapitre résultats pour l'analyse des isomères de xylène.

Les techniques d'analyse permettant d'analyser les couples binaires d'isomères de xylène sont résumées dans le tableau suivant.

	PX / MX	PX / OX	MX / OX
Type de colonne	J&W Scientific HP-FFAP (25 m × 200 µm × 0.33 µm)		
Gaz vecteur	Helium		
Température de l'analyse (K)	343	393	393
Mode de régulation	Débit constant		
Debit de gaz vecteur (mL/min)	0,70	1,00	1,00
Température de l'injecteur (K)	493		
Ratio de split (%)	80		
Temperature du FID (K)	523		
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	30		
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	400		
Débit de dilution avant FID (mL/min)	25		

Annexes

La technique d'analyse permettant d'analyser les mélanges quaternaires d'isomères de xylène en phase liquide est résumée dans le tableau suivant.

	PX / MX / OX / EB / PDEB
Type de colonne	J&W Scientific HP-FFAP (25 m × 200 µm × 0.33 µm)
Gaz vecteur	Hélium
Température de l'analyse (K)	363 K (4 min)-rampe de 363 K à 398 K (25 K/min)
Mode de régulation	Pression constante
Débit de gaz vecteur (mL/min)	1,06
Température de l'injecteur (K)	493
Ratio de split (%)	220
Temperature du FID (K)	523
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	30
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	400
Débit de dilution avant FID (mL/min)	25

D-3. Technique d'analyse chromatographique utilisée dans le chapitre résultats pour l'analyse des paraffines.

	nC6/3-MP, nC6/2,2DMB et 3-MP/2,2-DMB
Type de colonne	pona (50 m × 200 µm × 0.50 µm)
Gaz vecteur	Helium
Température de l'analyse (K)	323 K
Mode de régulation	Pression constante
Débit de gaz vecteur (mL/min)	1,31
Température de l'injecteur (K)	553
Ratio de split (%)	250
Température du FID (K)	573
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	40
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	400
Débit de dilution avant FID (mL/min)	25

D-4. Technique d'analyse chromatographique utilisée dans le chapitre résultats pour l'analyse des séparations toluène/hétéroaromatiques.

	nC8/PX/TOL/THIO/PYR
Type de colonne	pona (50 m × 200 µm × 0.50 µm)
Gaz vecteur	Helium
Température de l'analyse (K)	333 K (1 min)-rampe de 333 K à 423 K (4 K/min)-palier à 423 K (4 min)
Mode de régulation	Pression constante
Débit de gaz vecteur (mL/min)	0,72
Température de l'injecteur (K)	553
Ratio de split (%)	224,5
Temperature du FID (K)	573
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	30
Débit d'hydrogène du FID (mL/min)	400
Débit de dilution avant FID (mL/min)	25

Annexe E. Appareillages utilisés pour les caractérisations des matériaux

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sous Hélium avec une rampe de température de 5 K/min (de la température ambiante jusqu'à 1073 K) sur une thermo-microbalance Netzsch TG 209 F1 Iris.

Les analyses d'adsorption d'azote sont réalisées à 77 K sur une ASAP 2420 Micromeritics.

Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus sur un diffractomètre STOE STADI-P travaillant avec une longueur d'onde $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=0,15406$ nm).

Résumé

L'objectif de cette thèse était d'évaluer quelques Metal-Organic Frameworks (MOFs), choisis en fonction de leur taille de pores, de leur volume poreux et de leur stabilité thermique, en adsorption et séparation des hydrocarbures.

Pour étudier le comportement général des MOFs nous avons choisi des MOFs avec des centres métalliques insaturés, des MOFs à charpente anionique et des ZIFs neutres et avons étudié leur sélectivité en séparation de trois familles d'hydrocarbures, à savoir alcanes, alcènes, aromatiques. Les MOFs à centre métallique insaturé se comportent généralement comme des zéolithes polaires, les ZIFs comme des zéolithes apolaires et/ou comme des tamis moléculaires.

Les adsorbants les plus prometteurs sont testés sur des séparations d'intérêt industriel telles que la séparation des isomères de xylène, la séparation des paraffines linéaires, mono-branchées et di-branchées et l'adsorption sélective du thiophène en vue de l'évaluation de ces adsorbants en désulfuration des essences.

Mots-clés : adsorption, séparations phase gaz et liquide, Metal-Organic Frameworks (MOFs), Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs), isomères de xylène, paraffines, courbes de perçage.

Abstract

The aim of this thesis was to evaluate several Metal Organic Frameworks (MOFs), selected based on criteria of pore size, pore volume and thermal stability, in adsorption and separation of hydrocarbons.

For studying the general behavior of MOFs in hydrocarbon adsorption, we have chosen MOFs with open metal sites, MOFs with anionic frameworks and neutral ZIFs. The MOFs with open metal sites behave similar to polar zeolites, the ZIFs behave like apolar zeolites and/or like molecular sieves.

Finally we selected the most interesting MOFs and tested them in several separations with industrial interest: xylene isomers, paraffin isomers and selective adsorption of thiophene for the purpose of fuel desulfuration.

Keywords : adsorption, gas and liquid separations, Metal-Organic Frameworks (MOFs), Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs), xylene isomers, paraffins, breakthrough measurements.