



HAL
open science

Vers l'identification d'inhibiteurs de croissance pour la synthèse de cristaux de zéolithes de taille nanométrique

Jérémy Dhainaut

► **To cite this version:**

Jérémy Dhainaut. Vers l'identification d'inhibiteurs de croissance pour la synthèse de cristaux de zéolithes de taille nanométrique. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. Français. NNT : 2012MULH8452 . tel-01208141

HAL Id: tel-01208141

<https://theses.hal.science/tel-01208141v1>

Submitted on 2 Oct 2015

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.

THÈSE

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Haute-Alsace

Spécialité : Chimie des Matériaux

Laboratoires : IFP Energies nouvelles / Équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (IS2M)

Ecole doctorale ED494 Jean-Henri Lambert

Présentée et soutenue publiquement le 20/11/2012

par Monsieur JÉRÉMY DHAINAUT

VERS L'IDENTIFICATION D'INHIBITEURS DE CROISSANCE POUR LA SYNTHÈSE DE CRISTAUX DE ZÉOLITHES DE TAILLE NANOMÉTRIQUE

Devant la Commission d'examen formée de :

Dr NICOLAS BATS, Membre invité

Dr DIDIER BERNARD, Membre invité

Dr HÉLÈNE CHAUMEIL, Membre invité

Dr JEAN T. DAOU, Co-directeur de thèse

Pr HERMANN GIES, Membre/Rapporteur

Dr JOËL PATARIN, Directeur de thèse

Dr LOÏC ROULEAU, Membre

Dr ALAIN TUEL, Membre/Rapporteur

*« There is nothing impossible
to him who will try. »*

Alexandre le Grand

Remerciements

En premier lieu, je tenais à exprimer ma gratitude envers les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail. Merci à Alain Tuel, président du jury et ingénieur-chercheur à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, et à Hermann Gies, professeur à la Ruhr-Universität Bochum.

Mon travail de thèse s'est articulé entre l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), au sein de l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), et IFP Énergies nouvelles, dans le département Génie des Matériaux Divisés (GMD) lui-même occlus dans la direction Catalyse et Séparation. À cette occasion, je tenais à remercier Cathie Vix, directrice de l'IS2M, Joël Patarin, chef d'équipe du MPC (de l'époque), Denis Guillaume, directeur de direction et Stéphane Morin, chef du département GMD, pour leur accueil au sein de leur équipe respective et pour leur intérêt manifeste envers mes travaux.

L'aboutissement et la réussite d'un travail de thèse sont tributaires d'un ensemble de facteurs indissociables : le sujet, le financement, l'étudiant, l'atmosphère de travail mais d'abord et surtout les encadrants dont les compétences et la persévérance sont venues à bout de bien des verrous ! J'ai énormément appris à leur côté et leur en suis débiteur.

Merci Jean pour cet encadrement humain au quotidien et ce malgré la distance : ton soutien et ta disponibilité m'ont permis d'évoluer et de faire évoluer mes travaux vers la bonne direction. En particulier, je te remercie de m'avoir fait confiance pour le BZA, résultant en une belle surprise pour tout le monde !

Ce qui est valable pour Jean l'est également pour Loïc : je te suis profondément reconnaissant pour ton implication de premier ordre au cours de cette thèse, et en particulier au cours de la préparation des (très nombreuses) présentations. Tu m'as transmis le goût de la R&D et, si c'était à refaire, je ne changerais rien.

Enfin, merci Joël d'avoir dirigé ces travaux d'un œil avisé et bienveillant, et pour avoir partagé avec enthousiasme tes vastes connaissances scientifiques. J'espère acquérir dans un avenir pas si lointain une rigueur à la hauteur de tes espérances !

Le bon déroulement de cette thèse, à caractère pluridisciplinaire, est le fruit de la rencontre de nombreuses personnes aux compétences complémentaires. Qu'ils soient tous assurés de ma reconnaissance.

Un large pan de ce manuscrit n'aurait pu voir le jour sans le travail acharné de stagiaires. Merci à Yannick Bidal, Thimothé Desmoudt et Alban Chappaz pour avoir permis d'alimenter le vorace appareil EHD !

Aux yeux du néophyte que j'étais, la synthèse de zéolithes se résumait au mélange d'un réactif A avec un réactif B, que l'on chauffe pour obtenir un produit C. L'expérience révèle au contraire que chaque infime paramètre a son importance, et c'est grâce aux conseils éclairés du groupe zéolithe que j'ai pu remonter le fil d'Ariane dans ce dédale de

possibilités. Je remercie ainsi Charles Leroux, Eric Llido, Nicolas Bats et Bogdan Harbuzaru pour leur disponibilité et leur patience.

La chimie organique peut sembler être un univers à part, un monde sans foi ni loi où chaque exemple possède son contre-exemple. Pourtant, dès lors que l'on appréhende certains principes fondamentaux, tout paraît soudain plus clair ! Merci à Hélène Chaumeil, Olivia Chaumet-Martin, Didier Bernard et Albert Defoin pour m'en avoir inculqué quelques uns.

J'adresse mes remerciements à Pascal Raybaud, ainsi qu'à Nicolas Bats pour m'avoir initié à l'utilisation de Materials Studio, le logiciel de modélisation moléculaire tentaculaire aux yeux du profane !

Bien que les propriétés catalytiques des solides produits au cours de ce travail n'ont pu être évaluées au terme de la thèse, je tenais à remercier Grégory Lapisardi, Laurent Simon et Christophe Bouchy pour les discussions enrichissantes et leur soutien.

La caractérisation est la clé de voûte de la compréhension et possède ainsi un rôle central dans toute thèse expérimentale. Ainsi, je tenais à exprimer toute ma gratitude auprès des différents (et nombreux) acteurs qui m'ont épaulé. Côté IFPEn : David Proriol (RMN liquide), Isabelle Cléménçon et Christelle Legens (DRX), Véronique Lefebvre, Geneviève Phoeung, Anne-Lise Taleb, Florent Moreau, Anne-Sophie Gay et Loïc Sorbier (MEB/MET), Saloua Sahal et Frédéric Filali (ATG/ATD), Jérémie Ponthus (spectroscopie de masse), ainsi que Carole Bobin et toute son équipe (physisorption N₂). Côté IS2M : Habiba Nouali et Michel Soulard (ATG/ATD/physisorption N₂), Laure Michelin et Ludovic Josien (MEB/DRX/FX), Didier le Noën (RMN liquide) et Loïc Vidal (MET).

Enfin, merci à Laure Barbieri, du service brevets, et à Sylvie Montagne, du secrétariat de la direction, pour toute l'aide qu'elles ont pu m'apporter durant ces trois ans.

Ce dernier paragraphe s'adresse à tous ceux qui m'ont soutenu, avec qui j'ai connu des moments de franche rigolade, je suis parti en voyage ou j'ai échangé quelques volants... Bref, avec qui j'ai partagé cette riche expérience de trois années. Nombreux les oublis seront, mais tâcher de les minimiser je vais.

Merci à Souad (chasseur cherche moine), Adeline (l'assassin royal n'a plus de secret), Olivier (on se recroisera dans un aéroport), Sébastien (on met les voiles ?), Arnold (Mr. café), Hugo (et ses 2 secondes de célébrité), Ronald (♥♥♥ aussi) et tout le département GMD.

Merci à Natacha (le sujet dans les étoiles), Anne-Flore (roule de la mécanique), Guylaine (Mlle l'instit'), Raphaël (Elsässisch), Joachim (papa Schultz), Mathias (que la force soit avec toi) et toutes les personnes qui ont rendu mon passage à Mulhouse agréable. Une pensée particulière pour Guillaume.

Merci à Caroline (Mme la présidente), Camille G. (comme le point), Camille M. (je te réexplique le fonctionnement de la centrifugeuse ?), Agnès (notre doyenne), Cécile (à bientôt en double), Stefania (merci pour les sandwiches et courage), Lilia (en mode [insérer une musique]), Rim (et les fameuses valises rouges), Maria (ah, se tu soubesse !), Laure (Crocodile Dundee-bis), Alexandre (OPPA GANGNAM STYLE), Alban (le petit tinois il a dit), Régis (~__~), Gabriel (Dr Gabriel et Mr Gabby), Thibault (roommate Malaisien), Vincent G. (mes respects) et tous les thésards de IFPEn avec qui j'ai passé de formidables moments.

Merci à mes parents et à mes grand-parents pour avoir cru en moi depuis le début. Merci Olivier pour cette solide amitié qui dure depuis 20 ans (noces de porcelaines !). Enfin, dernière mais non la moindre, merci Déborah : ton enthousiasme, ton naturel et ta confiance illuminent mon quotidien. P.S...

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I. Des zéolithes aux nanozéolithes.....	3
I.1 Généralités.....	3
I.1.a Structure, propriétés et composition chimique des zéolithes	3
I.1.b Historique et percées majeures.....	5
I.1.c Présentation des zéolithes étudiées	7
I.1.c.1 Zéolithe de type structural FAU	7
I.1.c.2 Zéolithe de type structural EMT	8
I.1.c.3 Zéolithe de type structural MFI	9
I.2 La synthèse de zéolithes.....	11
I.2.a Principes et mécanismes de synthèse.....	11
I.2.b Le rôle particulier des agents structurants.....	15
I.2.c Autres facteurs influençant la synthèse.....	18
I.2.c.1 Nature des réactifs et composition du milieu de synthèse.....	18
I.2.c.2 Rôle de l'agent minéralisateur	19
I.2.c.3 Influence de l'élément de charpente associé au silicium	20
I.2.c.4 Effet du mûrissement.....	20
I.2.c.5 Impact de la température et de la durée de synthèse	21
I.2.c.6 Rôle de l'agitation du milieu réactionnel	22
I.2.c.7 Influence de l'ensemencement.....	23
I.2.d Synthèses en parallèle de zéolithes	24
I.2.d.1 Développement de la synthèse à haut-débit.....	24
I.2.d.2 Les différents outils mis au point	25
I.2.d.2.i <i>La première génération</i>	25
I.2.d.2.ii <i>La deuxième génération</i>	26
I.2.d.2.iii <i>La troisième génération</i>	26
I.3 Principales applications des zéolithes	26
I.3.a Catalyse hétérogène	26
I.3.b Cas particulier : l'hydrocraquage	29
I.3.c Séparation	30
I.3.d Échange ionique	30
I.3.e Adsorption.....	31
I.3.f Applications émergentes.....	31
I.4 Vers un contrôle de la taille des cristaux zéolithiques.....	32
I.4.a Intérêt des zéolithes de taille nanométrique	32
I.4.b Méthodes usuelles de synthèse	34
I.4.b.1 Synthèse à partir de solutions claires	34
I.4.b.2 Synthèse à partir de gels fortement alcalins	35
I.4.b.3 Synthèse en espaces confinés ou nanoréacteurs.....	36
I.4.b.4 Synthèse à partir de précurseurs lamellaires	38
I.4.c Les composés organiques inhibiteurs de croissance.....	40
I.4.c.1 Composés organiques et particules minérales.....	40
I.4.c.1.i <i>Les alcools et acides carboxyliques</i>	40

I.4.c.1.ii Les copolymères à double blocs hydrophiles.....	42
I.4.c.1.iii Les acides aminés	43
I.4.c.2 Dans le domaine des zéolithes.....	44
I.4.c.2.i Les alcools et diols.....	44
I.4.c.2.ii Les acides aminés.....	44
I.4.c.2.iii Les polycations.....	45
I.4.c.2.iv Les tensioactifs de type organosilane.....	45
I.4.c.2.v Les composés inhibiteurs de croissance.....	46
I.4.c.3 Cas particulier : les composés bifonctionnels.....	48
I.5 Vers la rationalisation de la sélection d'agents structurants par modélisation moléculaire.....	50
I.5.a Obtention de nouvelles charpentes zéolithiques.....	50
I.5.b Identification de nouveaux agents structurants pour une structure définie.....	51
I. Conclusion et objectifs.....	53
Références bibliographiques	56

Chapitre II. Méthodes et techniques expérimentales	63
II.1 Sources de produits chimiques utilisées	63
II.1.a Sources de silicium.....	63
II.1.b Sources d'aluminium.....	63
II.1.c Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes	63
II.1.d Agents structurants	64
II.1.e Composés organiques inhibiteurs de croissance	66
II.1.f Réactifs chimiques et solvants.....	67
II.2 Protocoles de synthèse de zéolithes	68
II.2.a Synthèses classiques.....	68
II.2.a.1 Réacteurs utilisés.....	68
II.2.a.2 Préparation des gels de départ.....	68
II.2.a.3 Déroulement de la synthèse	69
II.2.b Synthèses en système d'expérimentation à haut-débit	69
II.2.b.1 Réacteurs utilisés	69
II.2.b.2 Préparation des gels de départ.....	70
II.2.b.3 Déroulement de la synthèse	70
II.2.c Récupération des produits	71
II.2.d Calcination des échantillons	71
II.3 Techniques de caractérisation.....	71
II.3.a Diffraction de rayons X (DRX).....	71
II.3.a.1 Principe de la DRX – la loi de Bragg.....	72
II.3.a.2 Diffraction par réflexion, analyse de routine	72
II.3.a.3 Diffraction en transmission.....	73
II.3.a.4 Détermination du taux de cristallisation.....	73
II.3.a.5 Semi-quantification des phases cristallines.....	73
II.3.a.6 Paramètres de maille et rapport Si/Al	74
II.3.b Microscopies électroniques.....	76
II.3.b.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	76
II.3.b.2 Microscopie électronique en transmission (MET).....	76
II.3.c Manométrie d'adsorption d'azote	77
II.3.d Résonance magnétique nucléaire (RMN) en milieu liquide.....	78
II.3.e Analyses thermiques	79
II.3.e.1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	79
II.3.e.2 Analyse thermique différentielle (ATD).....	79
II.4 Modélisation moléculaire.....	80
II.4.a Champ de force COMPASS	80
II.4.b Paramètres de calcul	81
II.4.c Méthodologie développée	81
Références bibliographiques	84

Chapitre III. Synthèse des zéolithes X et Y (FAU) en présence de composés inhibiteurs de croissance.....	85
III.1 Introduction	85
III.2 Synthèse de zéolithe X (FAU) en présence de cations ammonium quaternaire linéaire et de polyaromatiques basiques.....	87
III.2.a Protocole de synthèse	87
III.2.b Pré-étude: résultats du stage.....	88
III.2.c Influence de l'étape de refroidissement	91
III.2.d Utilisation de polyaromatiques basiques	92
III.2.e Utilisation de cations ammonium quaternaire linéaire.....	94
III.2 Conclusion	96
III.3 Synthèse de zéolithe Y (FAU) en présence de composés organiques à base azotée – Approche EHD	96
III.3.a Mise en place du protocole de synthèse	97
III.3.a.1 Protocole de synthèse.....	97
III.3.a.2 Étude de la reproductibilité.....	97
III.3.b Utilisation de cations ammonium quaternaire encombrant	99
III.3.b.1 Étude par diffraction de rayons X des matériaux	100
III.3.b.2 Distribution de taille des cristaux et morphologie	104
III.3.c Utilisation de copolymères à distribution statistique	105
III.3.c.1 Étude par diffraction de rayons X des matériaux.....	106
III.3.c.2 Distribution de taille des cristaux et morphologie	108
III.3.d Caractérisations complémentaires	109
III.3.d.1 Analyses thermiques.....	109
III.3.d.2 Caractéristiques texturales.....	110
III.3.e Utilisation de polycations et d'acides aminés	111
III.3.e.1 Résumé et publication.....	111
III.3.e.2 Caractérisations complémentaires	120
III.3 Conclusion	122
III. Conclusion du chapitre	123
Références bibliographiques	125

Chapitre IV. Synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI) en présence d'agents texturants et structurants monoazotés.....	127
IV.1 Introduction.....	127
IV.1.a Les polysilicates lamellaires.....	127
IV.1.b Zéolithe ZSM-5 et composés bifonctionnels	128
IV.2 Conception des composés bifonctionnels	130
IV.2.a Composés bifonctionnels sélectionnés	130
IV.2.b Simulation de la fonction structurante.....	131
IV.2.c Simulation de la longueur de l'espaceur – cas des composés organiques diazotés ..	132
IV.2.d Simulation de la longueur de la fonction inhibitrice de croissance	133
IV.2.e Détermination du descripteur LogP	134
IV.2 Conclusion.....	134
IV.3 Synthèse en présence des composés bifonctionnels.....	134
IV.3.a Protocole de synthèse	134
IV.3.b Rôle structurant des composés bifonctionnels.....	135
IV.3.c Caractérisations complémentaires des matériaux	137
IV.3.c.1 Morphologie et dimensions	137
IV.3.c.2 Composition chimique.....	140
IV.3.c.3 Caractéristiques texturales.....	143
IV.3.d Répétabilité.....	144
IV.3.d.1 Effet de la durée de synthèse hydrothermale.....	146
IV.3.d.2 Effet de la composition du gel de départ.....	149
IV.3.d.3 Effet de la température de synthèse hydrothermale	152
IV.3.d.4 Effet de l'ensemencement.....	153
IV.4 Compréhension du système réactionnel	153
IV.4.a Cinétique de cristallisation à 130°C.....	154
IV.4.b Caractérisations complémentaires	155
IV.4.b.1 Traitement des échantillons.....	155
IV.4.b.2 Morphologie et dimensions	156
IV.4.b.3 Composition chimique	157
IV.4.b.4 Caractéristiques texturales.....	158
IV.4.c Interprétations et conclusion	160
IV. Conclusion du chapitre.....	161
Références bibliographiques	162

Chapitre V. Synthèse des zéolithes EMC-1 (FAU) et EMC-2 (EMT) en présence de dérivés d'aza-éther-couronnes	163
V.1 Introduction	163
V.2 Conception des dérivés d'aza-éther-couronnes	165
V.2.a Simulation de la longueur de l'espaceur pour la synthèse du type structural FAU .	166
V.2.b Simulation de la longueur de l'espaceur pour la synthèse du type structural EMT	167
V.2.c Simulation de la longueur de la fonction inhibitrice de croissance	167
V.2.d Détermination du descripteur LogP	168
V.2 Conclusion	169
V.3 Démarche expérimentale	169
V.3.a Définition du plan de criblage.....	169
V.3.b Protocole de synthèse.....	171
V.4 Synthèse du type structural FAU.....	172
V.4.a Exploration des compositions de gels de départ.....	172
V.4.a.1 Étude de l'agent structurant C5	172
V.4.a.2 Étude du composé AC5	173
V.4.a.3 Étude du composé AC5-4	174
V.4.a.4 Étude du composé AC5-5	175
V.4.a.5 Sélection des meilleurs échantillons	176
V.4.b Caractérisations complémentaires	178
V.4.b.1 Distribution de taille des cristaux et morphologie	178
V.4.b.2 Composition chimique.....	179
V.4.b.3 Caractéristiques texturales	182
V.4 Conclusion	183
V.5 Synthèse du type structural EMT	184
V.5.a Exploration des compositions de gels de départ.....	184
V.5.a.1 Étude de l'agent structurant C6	184
V.5.a.2 Étude du composé AC6	185
V.5.a.3 Utilisation du composé AC6-4.....	186
V.5.a.4 Sélection des meilleurs échantillons	187
V.5.b Caractérisations complémentaires	189
V.5.b.1 Distribution de taille des cristaux et morphologie	189
V.5.b.2 Composition chimique.....	190
V.5.b.3 Caractéristiques texturales	192
V.5 Conclusion	194
V.6 Synthèse en présence de composés bifonctionnels.....	194
V.6.a Étude du composé bifonctionnel C₂₂-AC5	195
V.6.b Étude du composé bifonctionnel C₂₂-AC6	196
V.6.c Étude du composé bifonctionnel C₂₂-AC'5-4.....	198
V.6 Conclusion	201
V. Conclusion du chapitre	202
Références bibliographiques	205
Conclusion générale et perspectives	207

Annexe I. Synthèse et caractérisation des composés organiques.....	A-1
Annexe I.1 Agents texturants et structurants appliqués à la synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI).....	A-1
I.1.a Le C₂₂-N(C₃)₃ (bromure de N,N,N-tripropyl-docosan-1-ammonium).....	A-1
I.1.b Le C₂₂-N(C₃)₂ (chlorhydrate de N,N-dipropyl-docosan-1-amine).....	A-1
I.1.c Le C₂₂-N(C₃)₂C₆ (bromure de N-hexyl-N,N-dipropyl-docosan-1-ammonium).....	A-2
I.1.d Le C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂ (bromure de N-[6-(diméthylamino) hexyl]-N,N-diméthyl-docosan-1-ammonium).....	A-3
I.1.e Le C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂C₆ (dibromure de N-[6-(diméthylhexyl aminium)hexyl]-N,N-diméthyl-docosan-1-ammonium).....	A-3
Annexe I.2 Dérivés d'aza-éther-couronnes appliqués à la synthèse de la zéolithe EMC-1 (FAU).....	A-4
I.2.a Le AC5-4 (1,4-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-butane).....	A-4
I.2.a.1 Le dichlorure de succinyle.....	A-4
I.2.a.2 La 1,4-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-butan-1,4-dione.....	A-4
I.2.a.3 Le AC5-4 (1,4-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-butane).....	A-5
I.2.b Le AC5-5 (1,5-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-pentane).....	A-6
I.2.b.1 Le dichlorure de glutaryle.....	A-6
I.2.b.2 La 1,5-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-pentan-1,5-dione.....	A-6
I.2.a.3 Le AC5-5 (1,5-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-pentane).....	A-7
I.2.c Le C₂₂-AC5 (1-docosanyl-1-aza-15-éther-couronne-5).....	A-8
I.2.d Le C₂₂-AC'5-4 (7-[(1-aza-(15-éther-couronne-5)-1-(but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-docosyl).....	A-9
I.2.d.1 L'acide 4-[(1-aza-(15-éther-couronne-5)-1-yl)-4-oxo] butyrique (intermédiaire 1) ...	A-9
I.2.d.2 Le 1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-carboxylate de tert-butyle (intermédiaire 2).	A-10
I.2.d.3 Le 7-[(1-aza-(15-éther-couronne-5)-1-(1,4-dioxo-but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-carboxylate de tert-butyle (intermédiaire 3).....	A-10
I.2.d.4 Le chlorhydrate de [(1-aza-(15-éther-couronne-5)-1-(1,4-dioxo-but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5) (intermédiaire 4').....	A-11
I.2.d.5 Le 7-[(1-aza-(15-éther-couronne-5)-1-(1,4-dioxo-but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-docosyl (intermédiaire 5).....	A-12
I.2.d.6 Le C ₂₂ -AC'5-4 (7-[(1-aza-(15-éther-couronne-5)-1-(but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-docosyl).....	A-12
Annexe I.3 Dérivés d'aza-éther-couronnes appliqués à la synthèse de la zéolithe EMC-2 (EMT).....	A-14
I.3.a Le AC6-4 (1,4-di(1-aza-18-éther-couronne-6)-butane).....	A-14
I.3.a.1 Le dichlorure de succinyle.....	A-14
I.3.a.2 La 1,4-di(1-aza-18-éther-couronne-6)-butan-1,4-dione.....	A-14
I.3.a.3 Le AC6-4 (1,4-di(1-aza-18-éther-couronne-6)-butane).....	A-15
I.3.2 Le C₂₂-AC6 (1-docosanyl-1-aza-18-éther-couronne-6).....	A-16
Annexe I.4 Copolymères à distribution statistique appliqués à la synthèse de la zéolithe Y (FAU).....	A-17
I.4.a Le COP (37).....	A-17
I.4.b Le COP (86).....	A-18

Annexe II. Données cristallographiques des zéolithes étudiées	A-19
Annexe II.1 Zéolithe Na-X (FAU) hydratée (Si/Al = 1,2)	A-20
Annexe II.2 Zéolithe USY (FAU) déshydratée (Si/Al = 9,3)	A-22
Annexe II.3 Zéolithe EMC-2 (EMT) hydratée (Si/Al = 3,8)	A-24
Annexe II.4 Zéolithe ZSM-5 (MFI) déshydratée (Si/Al = 319)	A-26
Annexe II.5 Zéolithe de type structural FER purement silicique.....	A-28
Annexe II.6 Zéolithe Na-P1 (GIS) (Si/Al = 1,7)	A-30
Annexe II.7 Zéolithe de type structural MOR (Si/Al = 5)	A-32
Références bibliographiques	A-34

Introduction

Les zéolithes sont des solides poreux cristallisés constitués de cavités et de canaux de taille moléculaire. Cette porosité contrôlée, associée à leur acidité de Brønsted et à leur stabilité thermique, font des zéolithes des matériaux de choix pour un large panel d'applications catalytiques, notamment dans les domaines de la pétrochimie et du raffinage.

En particulier la zéolithe Y, de type structural **FAU** (pour faujasite), est un des composants essentiels des catalyseurs du procédé d'hydrocraquage, permettant la conversion des coupes pétrolières lourdes en distillats moyens dont les carburants kérosène et diesel sont issus. Une des principales limites de ce procédé réside dans la faible proximité de la zéolithe avec la phase hydro/déshydrogénante : cette proximité est cruciale afin d'éviter le surcraquage des hydrocarbures, qui représente actuellement près de 10% de pertes. Pour satisfaire une demande toujours croissante du parc automobile en carburant diesel, et en prenant en compte l'état actuel des ressources pétrolières, dont un déclin prochain est annoncé et dont les bruts sont de plus en plus lourds, l'amélioration de la sélectivité en distillats moyens de ce procédé, et donc de la proximité entre les phases acide et hydro/déshydrogénante, apparaît comme un enjeu majeur.

Cette proximité peut être améliorée de deux façons. La première consiste à générer une mésoporosité intracristalline, diminuant ainsi la durée de rétention des hydrocarbures au sein de la zéolithe. Cette première méthode ne permet cependant pas une répartition homogène des mésopores, et possède donc un effet restreint. La deuxième voie, très prometteuse, permet quant à elle de s'affranchir des contraintes diffusionnelles en utilisant des cristaux zéolithiques de taille nanométrique. Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées dans ce but, mais elles conduisent généralement à une agglomération des cristaux, à des cinétiques de cristallisation lentes ou à de faibles rendements. Récemment, l'équipe coréenne de Ryoo a obtenu des nanofeuillets zéolithiques par l'utilisation de composés organiques bifonctionnels, permettant le contrôle simultané de la taille du matériau sur une dimension ainsi que de sa structure. Cependant, cette voie se limite à quelques zéolithes possédant des canaux linéaires. Ainsi, la synthèse et la compréhension des mécanismes de formation de nanocristaux zéolithiques restent des défis à la fois scientifique et technique.

Dans le cadre plus général de la synthèse minérale le contrôle de la taille, de l'agglomération, du polymorphisme ou de la morphologie de certaines particules est rendu possible par la présence, dans le milieu de synthèse, de différentes catégories de composés organiques. Autrefois empirique, cette approche peut s'appuyer aujourd'hui sur des outils de

modélisation moléculaire spécifiques afin d'améliorer l'efficacité de la prédiction. Mais à quelques exceptions près, cette approche a rarement été appliquée à la synthèse de zéolithes.

Ainsi, ce travail de thèse vise l'identification de composés organiques inhibiteurs de croissance dans le but de synthétiser des cristaux de zéolithes, notamment de type structural **FAU**, de taille nanométrique. Deux voies sont distinguées : la première prévoit l'utilisation de différentes catégories de composés organiques incluant au moins un groupement azoté dans des gels de synthèse menant à une zéolithe de type structural **FAU**, selon une stratégie de synthèses parallélisées. La deuxième voie a pour but d'élaborer, grâce au support de la modélisation moléculaire, différents composés organiques favorables à la germination d'un matériau zéolithique de type structural **FAU** ou **EMT** et de taille contrôlée. Préalablement, la synthèse d'une zéolithe ZSM-5 (**MFI**) en présence de composés bifonctionnels monoazotés a été étudiée selon l'approche de l'équipe de Ryoo.

Le chapitre I démarre par un bref rappel historique de la synthèse des zéolithes ainsi que de leurs applications majeures. Il présente ensuite les mécanismes de synthèse, l'influence des différents paramètres réactionnels, les stratégies de synthèse à haut-débit et l'utilisation de la modélisation moléculaire comme outil prédictif. Enfin, ce chapitre rassemble de manière synthétique les données de la littérature sur le contrôle de la taille des cristaux zéolithiques.

Le chapitre II décrit la méthodologie suivie pour la conception des composés organiques par modélisation moléculaire, les modes opératoires de synthèse ainsi que les techniques expérimentales utilisées afin de caractériser les composés organiques et les matériaux obtenus.

Le chapitre III porte sur l'étude de l'influence de différents composés organiques incluant un groupement azoté sur la morphologie, le taux de cristallisation ainsi que la taille de cristaux de zéolithes X et Y de type structural **FAU**.

Le chapitre IV regroupe les résultats de l'étude préalable concernant la synthèse de nanofeuillets zéolithiques de structure **MFI** en présence de composés organiques bifonctionnels monoazotés.

Finalement, le chapitre V présente les résultats de l'étude portant sur l'utilisation de composés organiques dérivés d'aza-éther-couronnes afin de former les zéolithes EMC-1 et EMC-2, de structures respectives **FAU** et **EMT**. L'effet de la présence de chaînes hydrogénocarbonées sur ces composés est évalué, dans le but d'inhiber la croissance des cristaux en formation sur une dimension.

Les modes opératoires de synthèse des composés organiques, ainsi que leurs caractérisations, sont donnés dans l'annexe I. Les indexations des diffractogrammes de rayons X et les données cristallographiques des zéolithes sont, quant à elles, regroupées dans l'annexe II.

Chapitre I. Des zéolithes aux nanozéolithes

Ce chapitre est consacré à l'étude de la bibliographie portant sur le domaine des zéolithes. Après une première partie générale sur leur synthèse et leurs applications, les moyens de contrôler la taille des cristaux au cours de leur synthèse seront évoqués plus précisément. L'outil de modélisation moléculaire sera également introduit.

I.1 Généralités

I.1.a Structure, propriétés et composition chimique des zéolithes

Les zéolithes, également appelées tamis moléculaires, sont définies comme étant des solides microporeux et cristallisés appartenant à la famille des tectosilicates. Leur structure particulière est liée à la combinaison polymérique régulière d'unités de construction primaires (Primary Building Unit, PBU), de géométrie tétraédrique. Chaque atome d'oxygène, formant les sommets de ces tétraèdres, est relié à deux atomes T trivalents ou tétravalents situés au centre du tétraèdre (enchaînement O-T-O-T-O, illustré sur la **Figure 1**) : ainsi, le rapport O/T est rigoureusement égal à 2.

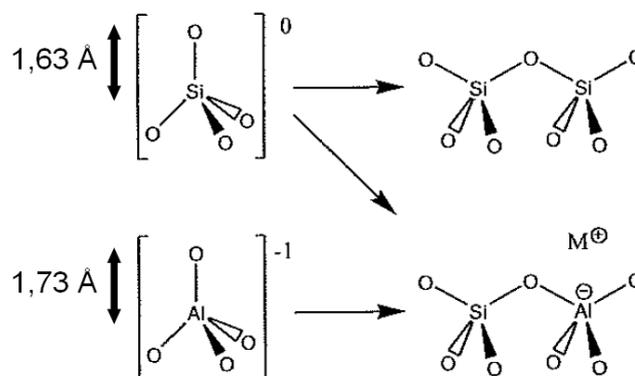
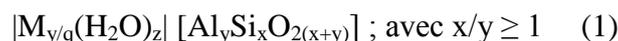


Fig.1: Combinaison polymérique d'unités de construction primaires (PBU)

Historiquement, les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés, de formule chimique générale :



- L'élément M représentant les cations alcalins (Na^+ , K^+), alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}), voire les protons compensant les charges induites par la présence de tétraèdres AlO_4^- au sein de la charpente zéolithique ;

- q étant la valence de l'élément M, égale à 1 ou 2 ;

- z étant la quantité d'eau physisorbée.

Les tétraèdres SiO_4 possèdent, quant à eux, une charge électrique nulle (formule SiO_2) et démontrent donc une contribution nulle à la charge globale de la charpente. Le rapport atomique Si/Al, définissant l'acidité intrinsèque de la zéolithe, est dans tous les cas supérieur à 1. Ceci s'explique par un différentiel d'énergie évalué à 60 kJ/mol lorsque deux tétraèdres AlO_4^- sont adjacents, comparativement à une alternance de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 .¹ Ce cas est donc peu favorable énergétiquement : il s'agit de la règle de Loewenstein.²

Aujourd'hui, cette définition a été élargie à tout solide microporeux cristallisé à base d'oxyde de silicium et dont une partie des atomes de silicium a été remplacée par des atomes d'éléments trivalents (Al, Fe, B, Ga...), tétravalents (Ge, Ti, Zr...) voire pentavalent (P, As) : ces matériaux sont alors appelés "zéotypes".³⁻⁵ La combinaison de ces différentes PBU, aux longueurs et angles de liaison T-O-T variés (145° pour Si-O-Si contre 130° pour Ge-O-Ge), conduit à la formation de nombreuses unités de construction secondaires (Secondary Building Unit, SBU). Ainsi, en 2007, 23 SBU différentes ont été répertoriées. Elles sont représentées sur la **Figure 2**. Il convient de noter que certaines SBU ont été mises en évidence en solution par spectroscopie RMN ^{29}Si .⁶

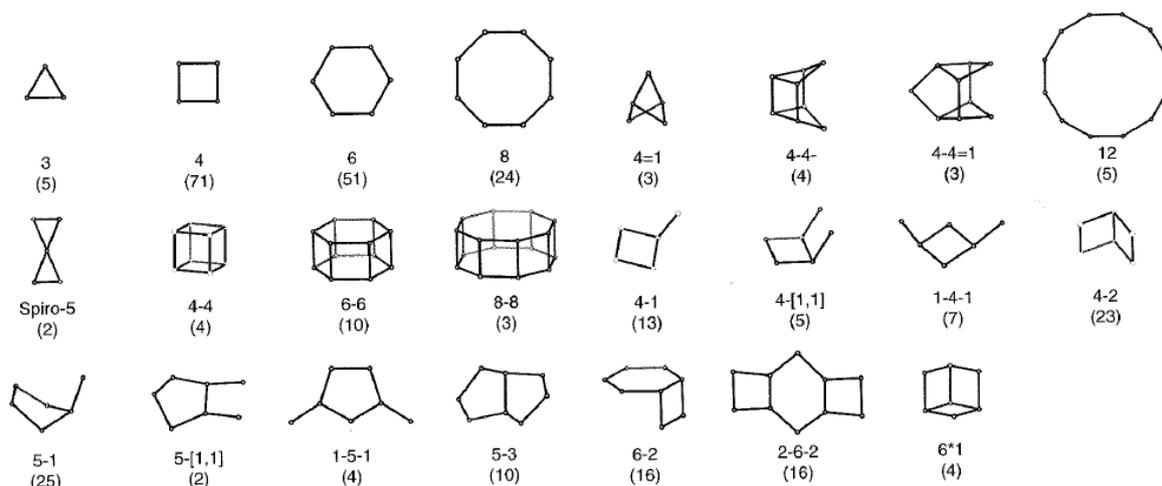


Fig.2: Les 23 unités de construction secondaires (SBU) répertoriées.⁷ Chaque arête correspond à une liaison T-O. Leur fréquence d'apparition est indiquée entre parenthèses

Ces SBU peuvent se recombinaison entre elles pour former une des 47 unités de construction composites (Composite Building Unit, CBU) précurseurs des zéotypes. Finalement, l'assemblage périodique de ces CBU avec d'autres SBU et/ou CBU conduit à la formation de structures variées, caractérisées par un réseau poreux unique constitué de canaux et de cavités aux morphologies et tailles calibrées (de 0,3 à 1,5 nm, jusqu'à 2,0 nm dans le cas de germanosilicates ou métallophosphates).⁸⁻¹⁰ La **Figure 3** illustre ces différentes étapes.

Ces matériaux sont reconnus pour avoir des surfaces spécifiques allant jusqu'à 900 m^2/g et un volume microporeux pouvant atteindre 0,3 cm^3/g . De plus, ils possèdent en général une bonne stabilité thermique, pouvant atteindre des températures supérieures à 700°C . Dans le cas des zéolithes, le rapport Si/Al dirige non seulement l'acidité intrinsèque du matériau,

mais également sa polarité. Une dernière propriété différencie les zéotypes des autres matériaux : il s'agit de leur densité de squelette (Framework Density, FD), définie comme le nombre d'atomes T contenus dans 1000 \AA^3 .¹¹ Contrairement aux phases denses qui possèdent une FD supérieure à 21, la valeur de la FD d'une zéolithe varie entre 12,1, pour les structures les plus ouvertes, et 20,6. Cette valeur dépend du volume poreux du matériau, mais n'est pas nécessairement proportionnelle à la taille des ouvertures de pores.

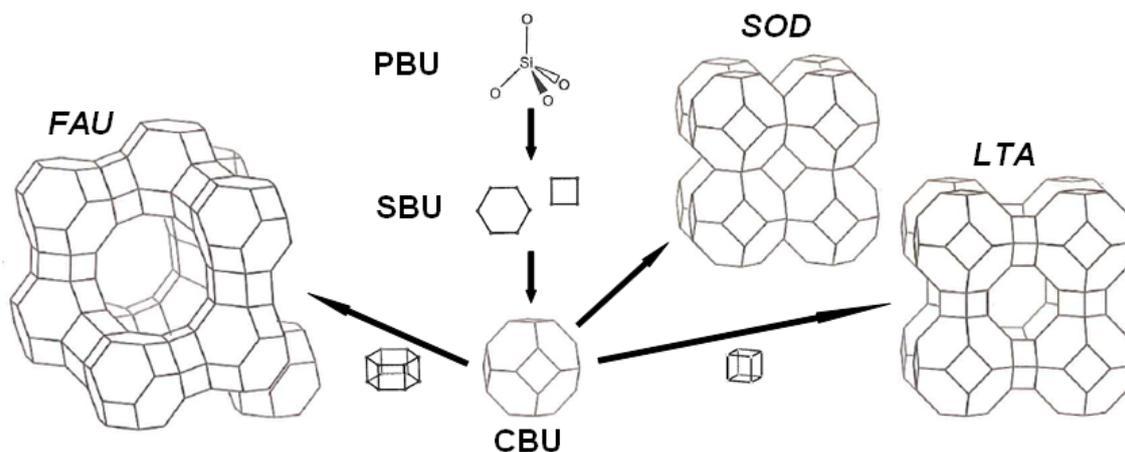


Fig.3: Formation des zéolithes de type structural FAU, LTA et SOD à partir d'une même unité de construction composite "sod" (CBU), passant par la combinaison d'unités primaires de construction (PBU) en unités secondaires de construction (SBU)

À l'heure actuelle 201 types structuraux zéolithiques, naturels ou synthétiques, ont été découverts.¹² À chacune de ces structures est attribué un code mnémotechnique composé de trois lettres et proposé par la Commission Structures de l'International Zeolite Association (IZA). Un astérisque est ajouté devant le code mnémotechnique dans le cas où il s'agit d'une structure zéolithique comportant des défauts structuraux, et un tiret est placé à la suite de ce code afin d'indiquer que la structure de la zéolithe est interrompue.

I.1.b Historique et percées majeures

L'histoire de ces matériaux débute par la découverte à l'état naturel de la stilbite (composition chimique $[\text{Na}_4\text{Ca}_8(\text{H}_2\text{O})_{56}] [\text{Al}_{20}\text{Si}_{52}\text{O}_{144}]$ -STI) par Cronstedt, minéralogiste Suédois, en 1756.¹³ La faculté de cette nouvelle classe de minéraux à physisorber de l'eau au sein de sa porosité lui vaudra d'être nommée "zéolithe", du grec zeô (zein) : "bouillir" et lithos : "pierre". Présentes dans les roches basaltiques et volcaniques à l'état naturel, leur synthèse requière des conditions sévères de température et de pression sur une échelle de temps géologique.

La première synthèse en laboratoire d'une zéolithe nécessitera d'attendre 1862 et les travaux de St. Claire Deville sur la levynite ($[\text{Ca}_9(\text{H}_2\text{O})_{50}] [\text{Al}_{18}\text{Si}_{36}\text{O}_{108}]$ -LEV), s'attachant à reproduire les conditions naturelles de synthèse.¹⁴ Cependant, leur véritable développement est initié dans les années 1950 par les "Pères Fondateurs" : Barrer et Milton. En l'espace de quelques années seulement 20 zéolithes synthétiques sont obtenues, telles que les zéolithes

Linde Type X et Y (type structural **FAU**), dont certaines sans équivalent naturel : c'est le cas des zéolithes Linde Type A (**LTA**) et Q (**KFI**).¹⁵⁻¹⁹ S'en suivirent les premières applications industrielles par Union Carbide en 1959 pour la séparation d'isoparaffines et l'isomérisation et par Mobil Oil, dès 1962, pour le craquage des coupes pétrolières lourdes.

Une autre contribution majeure de Barrer a été, durant les années 1960, l'incorporation de cations ammonium quaternaire dans des gels de synthèse de zéolithes. Notamment, l'utilisation du cation tétraméthylammonium (TMA^+) a permis de synthétiser les zéolithes Na-A (**LTA**), Na-X et Na-Y (**FAU**).²⁰ En 1967 la zéolithe β (***BEA**), première zéolithe à haut rapport molaire Si/Al ($5 < \text{Si}/\text{Al} < 100$), est obtenue en présence du cation tétraéthylammonium (TEA^+).²¹ En 1970, 27 structures zéolithiques sont connues.

De manière générale, l'introduction de composés organiques a permis d'augmenter le rapport molaire Si/Al des zéolithes synthétisées, d'isoler un type structural spécifique voire même de découvrir de nouveaux types structuraux. C'est le cas en 1972, avec la découverte de la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) formée en présence du cation tétrapropylammonium (TPA^+)²² : le terme "agent structurant" apparaît dans le vocabulaire des zéolithes. À partir de cette date suit la synthèse de nombreuses zéolithes de nomenclature ZSM-, EU- et NU-. En 1977, Grosse et Flanigen mettent également au point la synthèse d'une zéolithe isostructurale de la zéolithe ZSM-5, mais purement silicique et possédant ainsi des propriétés lipophiles et hydrophobes : il s'agit de la zéolithe silicalite-1 (**MFI**).²³

Les années 1980 marquent un nouveau cap dans le domaine de la synthèse des zéolithes. Jusqu'alors, la composition des gels de synthèse variait globalement peu, et l'agent minéralisateur était uniquement l'anion hydroxyde (milieu basique). En 1978 Flanigen *et al.* utilisent pour la première fois l'anion fluorure comme agent minéralisateur, leur permettant de synthétiser une zéolithe silicalite-1 dans un domaine de pH compris entre 5 et 9.²⁴ Cette méthode, reprise et développée par Guth *et al.*,²⁵⁻²⁶ permet de synthétiser des cristaux de taille plus importante, de nouvelles structures ou des matériaux incorporant des hétéroatomes : il s'agit là des prémices à l'obtention des zéotypes (métallophosphates, germanosilicates, gallosilicates...) possédant des ouvertures de pores allant jusqu'à 30 tétraèdres.²⁷⁻³¹

En 2001, 133 structures zéolithiques étaient répertoriées par l'International Zeolite Association. En 2007, ce nombre est passé à 176. En 2012, il atteint les 201 structures. Entre temps, l'approche empirique des pionniers tend désormais vers une rationalisation assistée par modélisation moléculaire. La conception des agents structurants s'est vu devenir plus précise, visant la formation d'une structure zéolithique prédéfinie possédant des caractéristiques texturales spécifiques. Les premiers stades de la formation des matériaux deviennent accessibles grâce à la combinaison de techniques de caractérisation de plus en plus sophistiquées. Les synthèses classiques en autoclaves ont été remplacées par des outils de synthèse à haut-débit, démultipliant le nombre de synthèses réalisées en parallèle... Jamais ce

domaine de recherche n'a été aussi prolifique, et ce afin de répondre à une demande toujours croissante de la part d'applications émergentes ou nécessitant d'être optimisées.

I.1.c Présentation des zéolithes étudiées

Pour notre étude, le choix s'est principalement porté sur les zéolithes de type structural **FAU**, composant la phase acide (zéolithe Y ultrastable (USY)) des catalyseurs d'hydrocraquage. La zéolithe EMC-2 (**EMT**), aux propriétés catalytiques comparables voire supérieures aux zéolithes de type structural **FAU** sera également étudiée. Suite à la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) par l'équipe de Ryoo, cette zéolithe sera également étudiée dans le but de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu.

I.1.c.1 Zéolithe de type structural FAU

Parmi les nombreuses structures zéolithiques existantes, une des plus connues est sans conteste la zéolithe de type structural **FAU** (pour faujasite) du fait de sa forte utilisation en procédés industriels, tels que le craquage des coupes pétrolières lourdes, résultant en d'importants travaux de recherche et en une littérature scientifique abondante. Existant à l'état naturel (composition chimique de la faujasite $[(Ca_xMg_y(Na_2)_z(H_2O)_{240}) [Al_{58}Si_{134}O_{384}]-FAU$,¹² avec $(x+y+z) = 29$), deux zéolithes synthétiques majeures sont à retenir : la zéolithe Y, dont le rapport molaire Si/Al est supérieur à 1,5 ; et la zéolithe X, dont le rapport molaire Si/Al est compris entre 1 et 1,5. Leur structure est formée par l'assemblage de CBU "sod" (cages sodalite) constituées de 24 tétraèdres TO_4 , reliées entre elles par des SBU "6-6" (appelées communément "d6R") selon une symétrie de type centre d'inversion. Ces unités de construction sont présentées sur la **Figure 4**.



Fig.4: Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural FAU⁷

Il en résulte une structure cubique à faces centrées, résolue par Bergerhoff *et al.* dès 1958 sur un monocristal naturel en provenance de Sasbach,³² composée de 192 tétraèdres et possédant un paramètre de maille a_0 compris entre 24,2 et 24,8 Å, en fonction du rapport molaire Si/Al de la zéolithe.³³⁻³⁵ Chaque maille inclue 8 unités "sod", formant un des deux types de cavités de la zéolithe. Au cœur de la maille réside une supercage, polyèdre de 1,16 nm et véritable nanoréacteur adapté au craquage des hydrocarbures et à l'adsorption de gaz. L'ouverture des pores fait, quant à elle, 0,74 nm pour 12 atomes T (Si, Al). La **Figure 5.a** représente cette maille. Sa structure délimite des pseudo-canaux linéaires, facilitant la diffusion des molécules. Sa densité de squelette est de 12,7 T/1000 Å, ce qui en fait une des structures les plus ouvertes au sein des zéolithes.

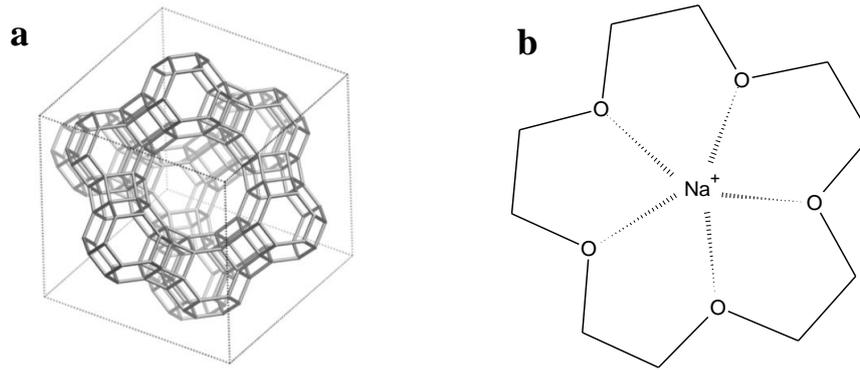


Fig.5: Représentation d'une maille de zéolithe de type structural **FAU** (a),⁷ et du complexe C5/cation sodium (b)

Par une voie de synthèse classique, les zéolithes de type structural **FAU** possèdent une fenêtre de rapports molaires Si/Al étroite, comprise entre 1 et 3. Il est cependant possible d'obtenir un matériau zéolithique de type structural **FAU**, et de rapport molaire Si/Al compris entre 3 et 5 par l'utilisation du 15-éther-couronne-5 (noté C5) en milieu sodique : le complexe C5/cation sodium formé, représenté sur la **Figure 5.b**, agit ici en tant qu'agent structurant, dirigeant la formation de la zéolithe EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry One).³⁶⁻³⁷

I.1.c.2 Zéolithe de type structural **EMT**

La zéolithe EMC-2 (Elf Mulhouse Chemistry Two), de type structural **EMT**, est une zéolithe purement synthétique découverte à la même période que la zéolithe EMC-1.³⁶ Bien avant sa découverte, sa structure avait déjà été suspectée par Moore, Smith et Breck dans le cadre de travaux portant sur les différentes possibilités de relier dans l'espace les CBU "sod".³⁸⁻³⁹ Polymorphe de la zéolithe de type structural **FAU**, la zéolithe EMC-2 est également constituée d'unités de construction "sod" et "d6R", arrangées selon une symétrie de type plan-miroir perpendiculaire à l'axe cristallographique *c*. Dans ce cas, les feuillets de type structural **FAU** se connectent selon une séquence –ABAB– illustrée sur la **Figure 6**.

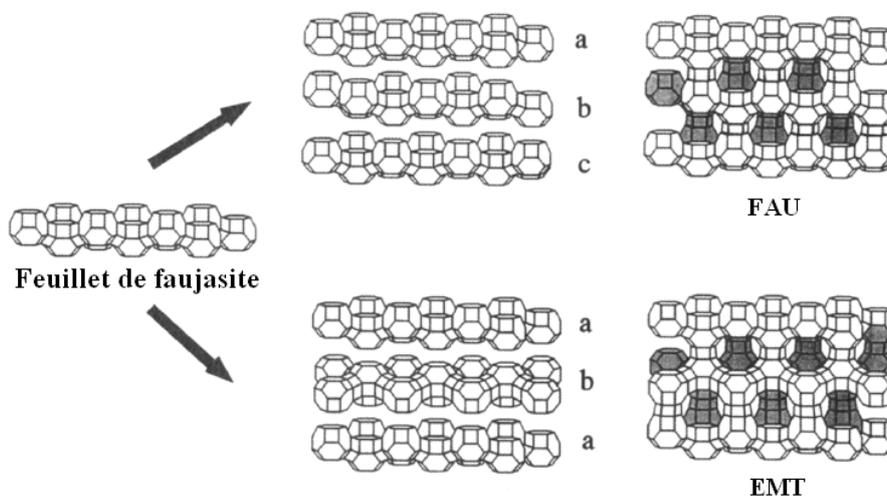


Fig.6: Le résultat de l'assemblage de feuillets faujasite résulte en l'obtention du type structural **FAU** (séquence –ABCABC–) ou **EMT** (séquence –ABAB–)⁴⁰

La zéolithe de type structural **EMT** possède une structure hexagonale, illustrée sur la **Figure 7.a** et promue par l'utilisation du 18-éther-couronne-6 (noté C6) en milieu sodique : l'agent structurant est ici le complexe C6/cation sodium. Sa composition chimique est la suivante : $[\text{Na}_n(\text{C6})_4] [\text{Al}_n\text{Si}_{(96-n)}\text{O}_{192}]$ -EMT, avec $16 < n < 24$.⁷ Sa maille est ainsi composée de 96 tétraèdres TO_4 . L'affinement des paramètres de maille par la méthode Rietveld appliquée sur un diffractogramme de rayons X sur poudre a été réalisé par Baerlocher. Ces paramètres de maille ont pour valeur $a = b = 17,37 \text{ \AA}$ et $c = 28,37 \text{ \AA}$.⁴¹ Il est à noter que ces paramètres peuvent être sujets à de légères fluctuations, suivant le rapport molaire Si/Al de la zéolithe (généralement compris entre 3 et 5).⁴² L'arrangement tridimensionnel des tétraèdres délimite deux populations de cages, nommées à la suite des travaux de Martens *et al.* hypercages et hypocages.⁴⁰ Ces cages sont représentées sur la **Figure 7.b**. Les hypocages possèdent une forme ellipsoïdique de dimensions 1,3 sur 0,7 nm, et sont connectées à 3 hypercages inscriptibles dans un cylindre de dimensions 1,3 sur 1,4 nm et accessibles selon 5 directions quasi-circulaires de diamètre 0,7 nm. L'ouverture des pores est délimitée par 12 atomes T (Si, Al). Sa densité de squelette est, quant à elle, de 12,9 T/1000 \AA , soit à peine plus grande que dans le cas des zéolithes de type structural **FAU**.

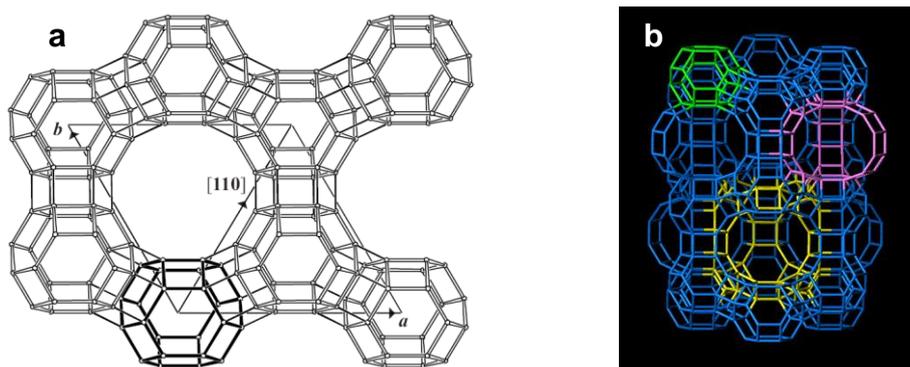


Fig.7: Représentation d'une maille de zéolithe de type structural **EMT** selon le plan cristallographique (001) (a)⁷ et modélisation des cavités de la zéolithe (cage sodalite en vert, hypocage en rose et hypercage en jaune) (b)¹²

Sa configuration structurale, très favorable aux phénomènes de diffusion, a fait l'objet d'études comparatives avec la structure de la zéolithe de type structural **FAU**. Il en résulte qu'à un même rapport molaire Si/Al = 4, la zéolithe EMC-2 sous forme protonée (après des étapes de calcination et d'échange ionique) possède une activité catalytique supérieure en termes d'isomérisation des n-alcanes et de craquage du n-heptane.⁴³⁻⁴⁴ Ce gain d'activité provient de la répartition hétérogène des atomes d'aluminium au sein de la structure, ainsi que de la présence d'hypercages.⁴³ Une sélectivité de forme est également attribuée aux hypocages.⁴³ Cependant, le surcoût engendré par l'utilisation de l'agent structurant rend cette zéolithe peu compétitive à l'heure actuelle.

I.1.c.3 Zéolithe de type structural MFI

Contrairement à la topologie **FAU**, le type structural **MFI** (Mobil Five) a d'abord été obtenu de manière synthétique dès 1972, en présence d'agents structurants tels que les cations tétraalkylammoniums,^{22,45} dont le cation tétrapropylammonium qui permet d'obtenir la

meilleure spécificité vis-à-vis d'autres types structuraux proches.⁴⁶ Plusieurs autres composés organiques, tels que la propylamine, le 1-propanol ou le 1,6-diaminohexane, permettent également de synthétiser sélectivement ce type structural.⁴⁷⁻⁴⁸ La zéolithe mutinaite, analogue naturel à ces zéolithes fut découverte par la suite en Antarctique, en 1997.⁴⁹ Selon le rapport Si/Al de la charpente minérale, ce type structural se décline sous une forme purement silicique, appelée Silicalite-1, et sous une forme aluminosilicate, appelée ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil). La composition chimique de la zéolithe ZSM-5 est la suivante : $[\text{Na}_n(\text{H}_2\text{O})_{16}[\text{Al}_n\text{Si}_{(96-n)}\text{O}_{192}]]\text{-MFI}$, avec $n < 27$. Sa structure est complexe, composée de CBU à la géométrie variée, illustrées sur la **Figure 8**.

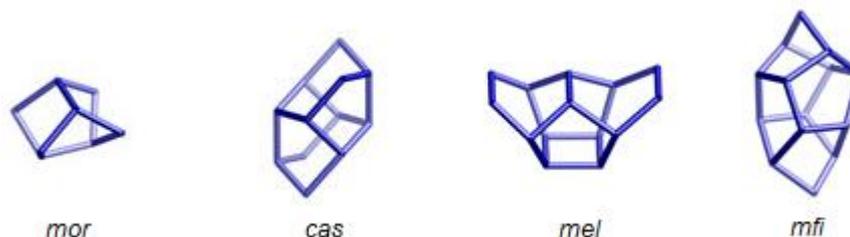


Fig.8: Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural MFI⁷

Sa structure de symétrie orthorhombique, présentée sur la **Figure 9**, est composée de 96 tétraèdres définissant un réseau tridimensionnel, incluant des canaux interconnectés droits et sinusoidaux. Ses paramètres de maille sont $a = 20,1 \text{ \AA}$, $b = 20,0 \text{ \AA}$ et $c = 13,4 \text{ \AA}$. Le diamètre d'ouverture des pores est compris entre $5,1$ et $5,5 \text{ \AA}$, pour une ouverture de 10 atomes T (Si, Al). Sa densité de squelette est égale à $17,9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}$. Il convient de noter que dans le cas de charpentes de zéolithe ZSM-5 d'un rapport molaire Si/Al supérieur à 70, une transition structurale de type orthorhombique vers monoclinique est observée après calcination.⁵⁰⁻⁵¹

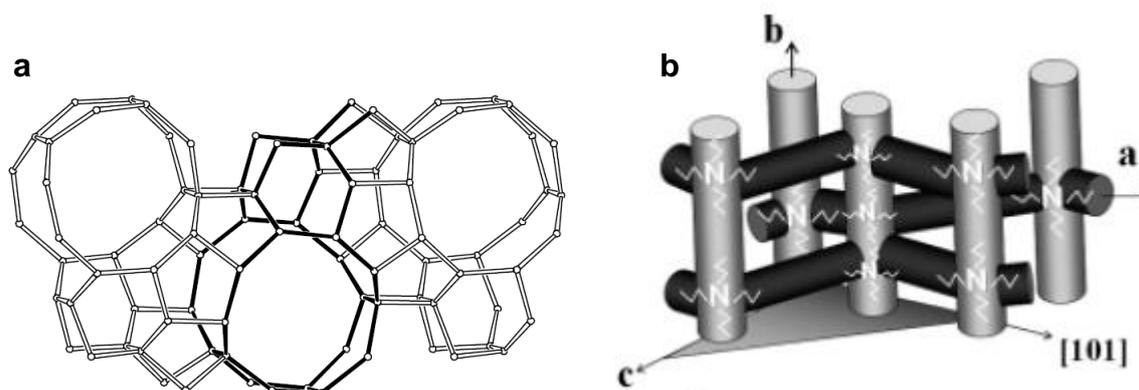


Fig.9: configuration des cavités de topologie MFI vue selon un canal sinusoidal (a)¹² et localisation de l'agent structurant classique, le cation tétrapropylammonium, au sein de la structure zéolithique constituée d'un agencement de canaux droits et sinusoidaux interconnectés (b)⁵²

La géométrie spécifique des canaux de la zéolithe ZSM-5 lui permet une sélectivité de forme unique trouvant intérêt en catalyse d'isomérisation d'hydrocarbures, mais également pour la production d'essence à partir de syngaz (procédé Fischer-Tropsch).

I.2 La synthèse de zéolithes

I.2.a Principes et mécanismes de synthèse

Les zéolithes synthétiques sont principalement obtenues par chauffage sous pression autogène d'un système réactionnel binaire, autrement appelé hydrogel, comportant une phase solide et une phase liquide. Cet hydrogel comprend systématiquement un solvant, une ou plusieurs sources d'éléments T réactives, à savoir habituellement des oxydes ou hydroxydes amorphes nécessaires à l'édification de la charpente zéolithique et un agent minéralisateur. Le solvant est généralement l'eau : la synthèse est alors réalisée dans des conditions dites hydrothermales. L'agent minéralisateur est majoritairement l'anion hydroxyde, ou l'anion fluorure. Il est également possible d'inclure un ou plusieurs cations alcalins ou alcalino-terreux ainsi que différents agents structurants. Chaque zéolithe possède un domaine de composition d'hydrogel défini, parfois très étroit. En outre le pH du milieu réactionnel, la température ainsi que la durée de synthèse apparaissent comme des facteurs prépondérants.

Deux mécanismes de synthèse, longtemps admis, ont été proposés au cours des années 1960. Le premier, par Barrer, implique que la nucléation ainsi que la croissance des nucléi prennent place en solution, par la combinaison d'espèces siliciques, aluminiques et aluminosiliciques issus de la dissolution progressive de la phase amorphe du gel.⁵³ Selon ce mécanisme, cette phase amorphe sert de réservoir d'éléments réactifs, et l'agent minéralisateur permet de contrôler sa dissolution et donc la continuité de l'alimentation de la solution en éléments. Ce mécanisme est représenté sur la **Figure 10.a**.

Le deuxième mécanisme, avancé par Flanigen et Breck, propose que la formation du réseau cristallin résulte du réarrangement *in situ* des éléments composant la phase amorphe. La nucléation s'initie au sein de cette phase et les cristaux se forment suivant une transformation dite solide-solide.⁵⁴ Ce deuxième mécanisme est représenté sur la **Figure 10.b**.

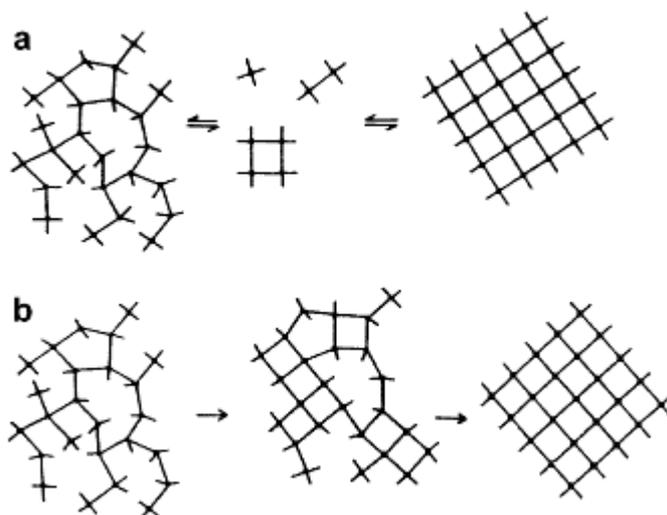


Fig.10: Mécanisme de formation des zéolithes à partir d'éléments dissous issus de la phase amorphe (a) ou par le réarrangement *in situ* de cette phase amorphe (b)⁵⁵

Des travaux ultérieurs de Kerr, Ciric puis Zhdanov semblent corroborer le mécanisme proposé par Barrer. En séparant la phase amorphe des nucléi formés au cours de la cristallisation de la zéolithe A (**LTA**), puis en faisant circuler le solvant contenant l'agent minéralisateur d'une phase solide à l'autre, Kerr a souligné le rôle majeur de la solution dans le transport des éléments dissous.⁵⁶ Ciric s'est, quant à lui, attaché à étudier la cinétique de cristallisation de la zéolithe A (**LTA**), confortant l'hypothèse selon laquelle des unités anioniques TO_4^- seraient présentes dans le milieu de synthèse.⁵⁷ Zhdanov avance, à la manière de Barrer, que la phase amorphe a un rôle de réservoir en équilibre avec la phase liquide. Selon lui, la phase solide est dissoute sous l'action de la chaleur et de l'agent minéralisateur et libère ainsi des éléments solubles, consommés lors de la formation des nucléi et de leur croissance.⁵⁸ Plus récemment, les travaux de Kirschhock *et al.* ont mis en évidence la formation d'entités minérales à 33 atomes de silicium appelées "trimères", précurseurs de la structure **MFI**, dans un système TPAOH-TEOS grâce à la combinaison des techniques de chromatographie d'exclusion stérique (GPC), de diffractométrie de rayons X (DRX), de résonance magnétique nucléaire du silicium en milieu liquide ($\text{RMN}_{(l)} \text{ } ^{29}\text{Si}$) et de spectrométrie infrarouge *in situ*.⁵⁹⁻⁶¹ Ces unités trimères s'organisent en "nanoslabs", qui vont à leur tour s'organiser pour former les cristaux de zéolithe. Une représentation schématique est proposée sur la **Figure 11**.

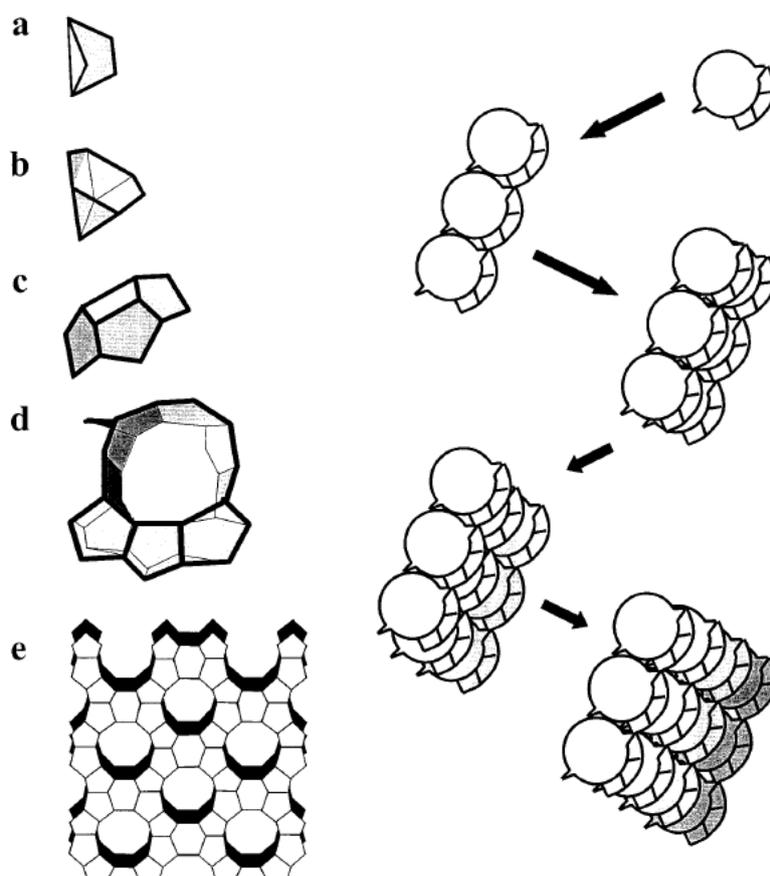


Fig.11: Entités silicatées présentes dans le système TPAOH-TEOS, a) pentamère bicyclique, b) octamère pentacyclique, c) undécamère tétracyclique, d) "trimère", et e) "nanoslab" (gauche). Présentation schématique de la formation puis de la croissance des "nanoslabs" à partir des unités "trimères" (droite)⁵⁹

Il convient de noter que ces travaux ont été réalisés dans le cadre de systèmes réactionnels relativement simples (solutions claires, systèmes purement siliciques, cations structurants tétrapropylammonium hautement sélectifs pour le type structural **MFI**), et ne permettent pas d'expliquer le passage des espèces inorganiques de l'état liquide à l'état cristallisé.

À la suite de ces travaux, de nouvelles hypothèses mécanistiques émergent, dont l'existence d'une phase intermédiaire : la "phase amorphe secondaire". Appuyés par plusieurs techniques de caractérisation (analyses chimiques, diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, détection de tailles des particules), Angell et Flank ont démontré que l'obtention de zéolithes passe par une phase amorphe secondaire, formée à partir de la phase amorphe initiale par l'intermédiaire de la solution. Cette phase secondaire se dissout à son tour, libérant en solution les éléments précurseurs à la nucléation.⁶³ Cette hypothèse sera confortée par Nicolle *et al.* lors de leurs travaux sur la synthèse d'aluminosilicates en présence de cations tétraéthylammonium et sodium. En modifiant les durées de synthèse hydrothermale, ils ont mis en évidence la formation d'une phase amorphe secondaire après dissolution puis réprécipitation de la phase amorphe initiale.⁶⁴ Forts de ces observations Cundy et Cox proposent, dans une revue sortie en 2005, un mécanisme général et applicable à toute synthèse hydrothermale de zéolithe. Ce mécanisme est présenté sur la **Figure 12**.

Une phase amorphe initiale est obtenue immédiatement après ajout des sources d'éléments T. Ce solide, à la constitution hétérogène, subit une réorganisation par le biais d'échanges de monomères et d'oligomères avec la phase liquide : cette première étape, appelée communément mûrissement et souvent réalisée à température ambiante, mène à l'obtention de la phase amorphe secondaire. Les cations et les agents structurants présents dans le milieu réactionnel influencent l'organisation de cette nouvelle phase. De ce fait, sa formation s'accompagne d'une distribution statistique de zones possédant un ordre local, sans qu'il n'y ait création de réseau périodique. Leur concentration va augmenter jusqu'à atteindre une valeur critique, initiant les étapes de nucléation et de croissance.

Lors de la nucléation, la structure définie localement va se propager. Sa cinétique est dépendante du degré de conversion du solide amorphe en structure périodique et de la température du milieu de synthèse (phénomène activé). Cette étape est orientée préférentiellement par la présence d'agents structurants. Les nucléi formés, ou germes cristallins, sont sensibles au phénomène de croissance prenant place à l'interface cristal/solution. De nombreux auteurs s'accordent pour dire que les mécanismes de croissance mettent en jeu des petites unités en solution venant se condenser à la surface des nucléi, telles que des monomères et oligomères, plutôt que de larges unités déjà préfabriquées. Le transport de ces unités se fait généralement par le biais de la solution. Dans le cas où la nucléation

prend place au sein de la phase amorphe, des réarrangements locaux sont aussi envisagés. Dans les deux cas, le rôle des agents structurants reste prépondérant.

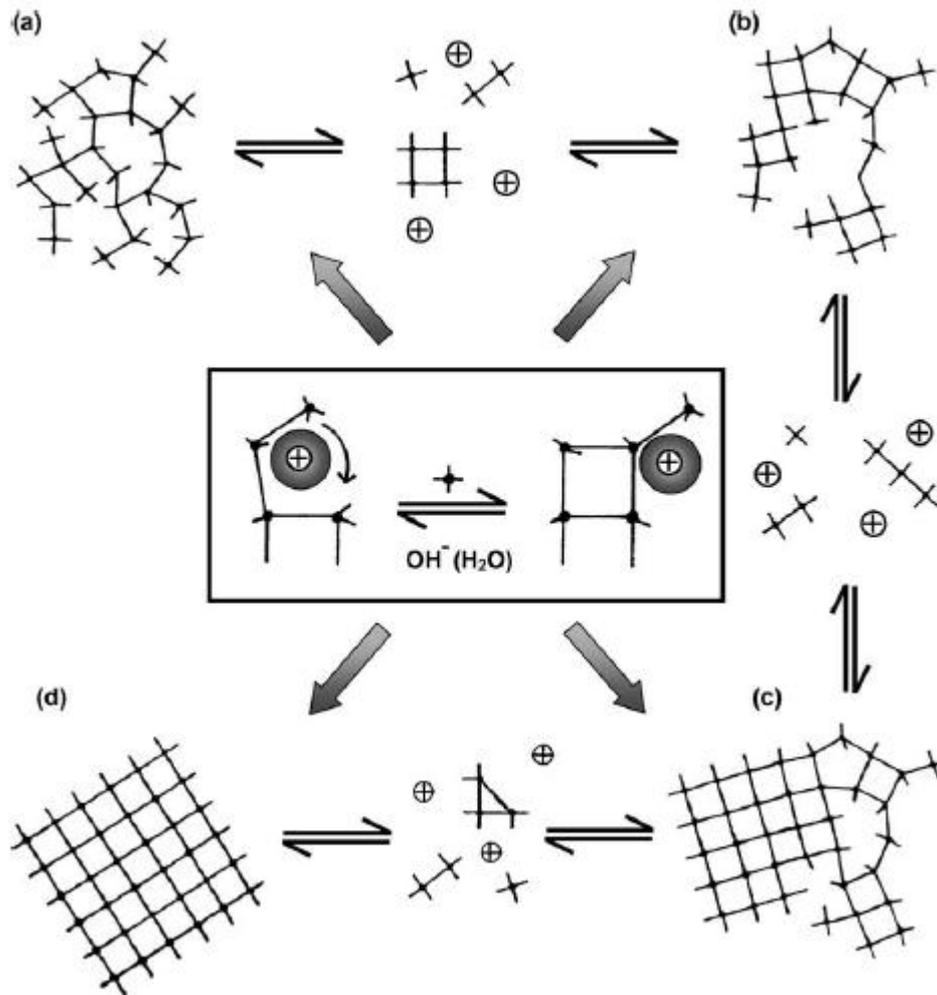


Fig.12: Mécanisme général pour la synthèse de zéolithe, proposé par Cundy et Cox. En présence d'éléments en solution, un fragment de phase amorphe initiale (a) va se réorganiser et développer un ordre local, laissant place à une phase amorphe secondaire (b). Cet ordre local va s'étendre, initiant les étapes de nucléation et de croissance (c). Enfin, à l'issue de cycles de dissolution/recristallisation, la matière amorphe disparaît totalement pour laisser place aux cristaux zéolithiques (d)⁶²

Selon les conditions réactionnelles utilisées et les énergies interfaciales des cristaux, une seconde étape de croissance peut avoir lieu : le mûrissement d'Ostwald, consistant en la dissolution des cristaux les plus petits au profit des plus gros en vue d'atteindre l'état thermodynamique de plus grande stabilité. Enfin, la réversibilité du système réactionnel permet aux fautes structurales naissant lors de la croissance cristalline de se résorber, permettant à la structure de se propager. Le contrôle des mécanismes et des cinétiques de nucléation et de croissance permet ainsi de maîtriser la taille finale des cristaux de zéolithe obtenue, ainsi que leur degré de cristallisation.

Ces mécanismes de synthèse mettent en avant le rôle de certains constituants du système réactionnel sans que leur influence précise n'ait été décrite en détail. De plus, le rôle de nombreux paramètres réactionnels n'a pas été considéré. Tout ceci fait l'objet des paragraphes suivants.

I.2.b Le rôle particulier des agents structurants

Historiquement, les premiers agents structurants utilisés ont été des cations alcalins ou alcalino-terreux, conduisant à des zéolithes à faible rapport molaire Si/Al ($1 \leq \text{Si/Al} \leq 5$). Ces cations minéraux possèdent un double rôle : d'une part, ils favorisent de manière plus ou moins spécifique la formation des unités de construction secondaires et composites. Par exemple, les cations sodium hydratés dirigent préférentiellement la formation des cages sodalite et gmelinite mais aussi les unités d6R, alors que les cations baryum et potassium stabilisent les cages cancrinite.⁶⁵⁻⁶⁶ D'autre part ils permettent de compenser les charges négatives de la charpente zéolithique induite par la présence d'éléments de charpente trivalents (Al, Fe, B, Ga...). Les agents structurants organiques ont été introduits par Barrer dans les années 1960, et leur utilisation s'est banalisée depuis.

Ces agents structurants doivent préserver leur intégrité au cours de la synthèse : il est donc nécessaire qu'ils bénéficient d'une bonne stabilité chimique et thermique. Dans certains cas, il est cependant avantageux de générer *in situ* l'agent structurant à la suite de la dégradation d'un précurseur, permettant d'obtenir de nouveaux matériaux.⁶⁷ Tout comme les cations minéraux, ils permettent de compenser les charges négatives de la charpente zéolithique. Mais le rôle premier des agents structurants est de favoriser la formation de SBU et CBU spécifiques et de diriger leur assemblage au cours des étapes de nucléation et de croissance par le biais d'interactions de type van der Waals, Coulombienne ou des liaisons hydrogène. Les agents structurants peuvent avoir un impact sur les propriétés du mélange réactionnel, en augmentant par exemple son pH lorsqu'il possède un contre-ion hydroxyde ou en modifiant la balance hydrophile/hydrophobe. Enfin, un effet dit "bloquant" peut survenir, comme illustré par Casci *et al.* : par l'ajout d'une petite quantité du dication hexaméthonium dans un gel de synthèse favorable à l'obtention de la zéolithe ZSM-5 (MFI), ils ont observé la formation de mordénite et de quartz.⁶⁸ La raison proviendrait de la longueur de la molécule, trop faible pour faire le lien entre deux sites interconnectés selon les canaux sinusoïdaux et résultant ainsi en une pénalité énergétique importante. Cet effet n'est pas observé lorsque le dication décaméthonium, d'une longueur similaire à la distance entre deux sites interconnectés, est utilisé.

Les agents structurants ont été classés en trois catégories par Davis et Lobo : les gabarits (templates, en anglais), les agents structurants "vrai" (structure-directing agents) et les espèces remplissant la porosité (space-fillers).⁶⁹ Le cas des espèces remplissant la porosité est le plus général : ces espèces permettent de stabiliser énergétiquement une structure zéolithique formée au cours du temps (action thermodynamique).⁷⁰ C'est le cas, par exemple,

des 22 composés organiques différents permettant d'obtenir de la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) selon les conditions réactionnelles utilisées.⁷¹ La différence entre gabarit et agent structurant "vrai" est plus subtile à appréhender. Un agent structurant "vrai" possède une grande spécificité vis-à-vis d'une structure zéolithique unique. C'est le cas, par exemple, du complexe 18-éther-couronne-6/cation sodium permettant d'obtenir la zéolithe EMC-2 (**EMT**)^{36,40,43-44} ainsi que du dérivé N,N,N-triméthylammonium de l'adamantine permettant d'obtenir la zéolithe SSZ-24 (**AFI**).⁷² Le gabarit, quant à lui, possède en plus une adéquation géométrique et électronique forte avec la structure formée : ce cas, très rare, peut être illustré avec la synthèse de la zéolithe ZSM-18 (**MEI**) en présence d'un triammonium quaternaire complexe (appelé tri-quat).⁷³⁻⁷⁵ Par la suite, le terme d'agent structurant sera utilisé indifféremment pour ces 3 catégories de composés organiques.

Les interactions agent structurant-zéolithe ne sont pas uniquement dépendantes de critères morphologiques. Cependant, des travaux initiés par Gies et Marler sur les clathrasils et zeosils,⁷⁷ repris par Davis *et coll.*,⁷⁶ tendent à montrer qu'il est possible de prédire le type de structure obtenue en fonction de la géométrie de l'agent structurant utilisé dans des systèmes simples. Un résumé schématique est proposé sur la **Figure 13**.

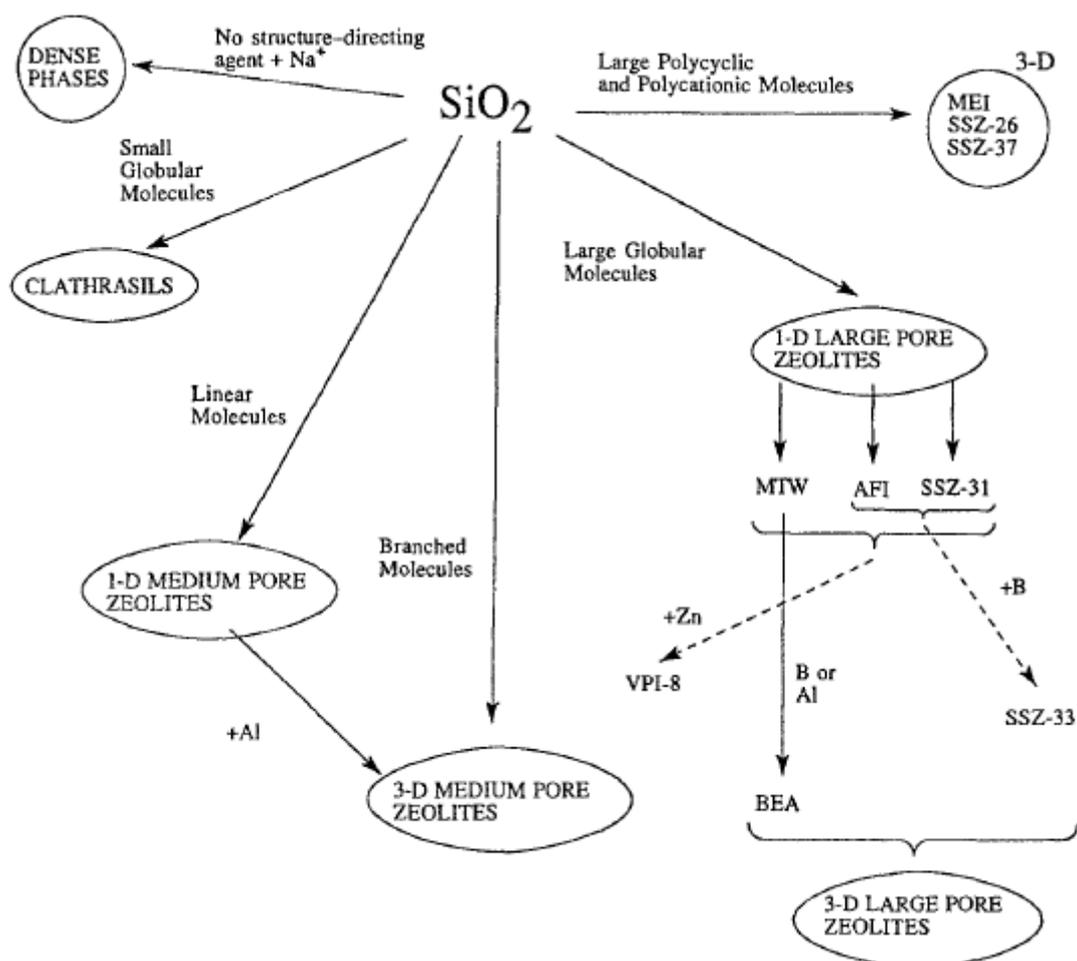


Fig. 13: Relations entre la géométrie des agents structurants utilisés et les structures obtenues⁷⁶

Ainsi, les molécules linéaires favorisent l'obtention de structures zéolithiques à porosité unidimensionnelle, possédant un système poreux non connecté, contrairement aux molécules ramifiées promouvant la création d'une porosité bi- voire tridimensionnelle et interconnectée. Les molécules encombrées permettent quant à elles l'obtention de larges canaux ou cages.

Une dernière notion, qui est celle de balance hydrophile/hydrophobe, est illustrée par les travaux de Burkett et Davis sur la synthèse de la zéolithe silicalite-1 (MFI) en présence d'un agent structurant, le cation tétrapropylammonium (TPA⁺). De manière schématique l'agent structurant s'entoure dans un premier temps d'une sphère d'hydratation par le biais de liaisons hydrogène. Si les molécules d'eau possèdent une affinité trop forte envers l'agent structurant, elles ne peuvent pas être remplacées au cours de la synthèse par les éléments présents dans le milieu réactionnel, inhibant le potentiel structurant de l'espèce organique. Mais si l'hydrophilie de l'agent structurant est moindre, cette substitution peut avoir lieu et servir de point de départ à la formation de germes zéolithiques, précurseurs aux cristaux. Ce mécanisme est schématisé sur la **Figure 14**.

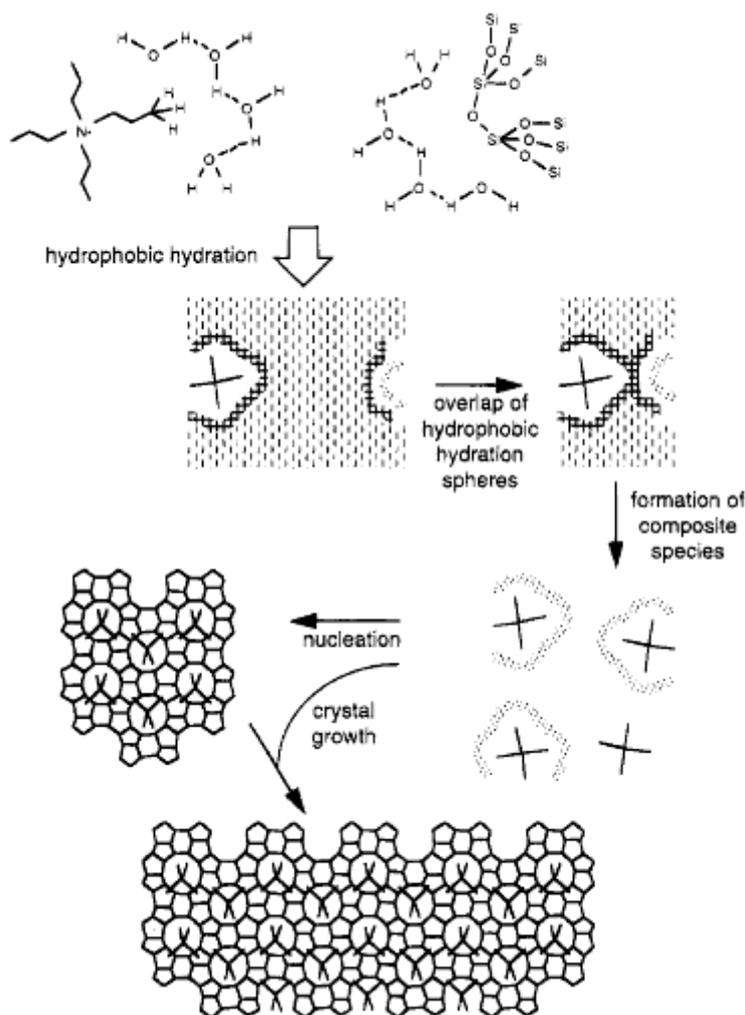


Fig. 14: Mécanisme de synthèse de la zéolithe silicalite-1 (MFI) en présence du cation tétrapropylammonium, tel que proposé par Burkett et Davis⁷⁸

Selon les auteurs, l'espèce organique ne doit pas être trop hydrophile pour être capable de présenter des propriétés structurantes : ils introduisent ainsi le concept "d'hydratation hydrophobe".⁷⁸⁻⁸⁰ Il convient de noter que les espèces composites formées à la suite de l'échange des molécules d'eau par des éléments siliciques autour du cation tétrapropylammonium peuvent s'apparenter aux unités "trimères" dont la formation a été rapportée par Kirschhock *et al.*⁵⁹⁻⁶¹

De manière pratique, il est possible d'évaluer cette balance hydrophile/hydrophobe grâce au rapport C/N de l'agent structurant (nombre d'atomes de carbone divisé par le nombre d'atomes d'azote contenus dans l'espèce organique).⁸¹ Cependant, il ne prend pas en compte l'influence des liaisons π , des groupements cycliques ou des autres atomes, tels que l'oxygène. C'est pourquoi le descripteur LogP, où P correspond au coefficient de partage d'une espèce dans un mélange octanol/eau, est préféré.⁸² De manière empirique, la valeur du descripteur LogP d'espèces organiques à potentiel structurant est comprise entre -1 et 6, correspondant à une des espèces les plus hydrophiles capable de présenter un effet structurant en synthèse de zéolithe (le cation tétraméthylammonium, LogP = -1,03) et à celle parmi les plus hydrophobes (le cation tétrapentylammonium, LogP = 6,10).⁸³ Il convient néanmoins de noter que les espèces organiques de type "composé bifonctionnel", telles que celles utilisées par l'équipe de Ryoo⁸⁴ (le dication $C_{22}-N^+(Me)_2-C_6-N^+(Me)_2-C_6$, LogP = 10,8), ont permis de synthétiser des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 malgré une balance hydrophile/hydrophobe défavorable.

I.2.c Autres facteurs influençant la synthèse

Contrairement à d'autres minéraux, la synthèse d'une zéolithe résulte d'une alchimie complexe où tous les paramètres ont leur importance. Outre l'agent structurant, possédant un rôle décisif dans la définition de la structure finale obtenue, d'autres facteurs de première importance entrent en jeu :

- 1) la nature des réactifs et la composition du milieu de synthèse ;
- 2) l'agent minéralisateur ;
- 3) les éléments de charpente présents en solution ;
- 4) l'étape de mûrissement ;
- 5) la température et la durée de synthèse ;
- 6) l'agitation du milieu réactionnel ;
- 7) l'ensemencement par des germes cristallins.

Une explication succincte du rôle de chacun de ces facteurs est donnée ci-dessous.

I.2.c.1 Nature des réactifs et composition du milieu de synthèse

Le rapport molaire Si/Al du mélange réactionnel conditionne le type de zéolithe obtenue ainsi que son rapport molaire Si/Al de charpente. Ainsi, de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapports molaires Si/Al restreint, comme il est illustré

dans le **Tableau 1**. Actuellement, seules les zéolithes sodalite (**SOD**) et A (**LTA**) peuvent être obtenues pour des rapports molaires Si/Al allant de 1 à l'infini.⁸⁵⁻⁸⁷ Cependant, différents post-traitements tels que la désalumination et la calcination permettent d'obtenir des zéolithes hautement siliciques, dont la zéolithe Y (**FAU**).⁸⁸⁻⁸⁹

Tab. 1 : Domaines de rapports molaires Si/Al de la charpente de quelques zéolithes

Zéolithe (type structural)	Si/Al	Références
X, Y et EMC-1 (FAU)	1-5	15, 18, 90
ZSM-5 et Si-1 (MFI)	5-∞	91
β (* BEA)	10-∞	87
Mordénite (MOR)	3-15	92

Le type de sources de silice et d'aluminium est primordial pour la morphologie finale des cristaux. En effet, une source de silice polymérisée (Aérosil, Cab-o-sil, Zeosil, Tixosil...) va mettre plus de temps à se solubiliser, impliquant que les cristaux de zéolithes seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive (Ludox, Syton, alcoxydes de silicium tels que le tétraéthoxysilane...), cette dernière conduisant à la formation de nombreux nucléi et donc à des cristaux plus petits.⁹³⁻⁹⁴

I.2.c.2 Rôle de l'agent minéralisateur

L'agent minéralisateur est une espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide amorphe (hydrogel), suivant un processus de dissolution-précipitation appelé également cristallisation. Un des rôles de l'agent minéralisateur est d'augmenter la concentration en espèces d'élément de charpente T jusqu'à la sursaturation de la solution. Dans la synthèse de zéolithes, les agents minéralisateurs sont généralement les anions hydroxyde ou fluorure. Jusqu'en 1978, seul l'anion hydroxyde était utilisé en tant qu'agent minéralisateur. Les pH de synthèse en milieu aqueux étaient alors relativement élevés (entre 11 et 14).

A partir de 1978, les anions fluorures ont été utilisés par Flanigen et Patton pour synthétiser la zéolithe silicalite-1 (**MFI**),²⁴ méthode généralisée par la suite par Guth *et al.*²⁵⁻²⁶ D'une manière générale, la solubilisation de la phase solide du gel passe par la formation des complexes fluorés et hydrofluorés des espèces d'élément de charpente T. Le pH du milieu réactionnel aqueux est alors compris entre 5 et 9. Dans ces conditions, la concentration des espèces d'élément de charpente T en solution est plus faible qu'en milieu hydroxyde et les durées de cristallisation sont plus longues : par conséquent, les cristaux obtenus sont généralement de plus grandes tailles et présentent moins de défauts.²⁷ L'utilisation de milieux réactionnels fluorés favorise aussi la formation des charpentes zéolithiques riches en silice, voire purement siliciques. Un autre avantage de la méthode fluorure est d'autoriser l'introduction dans le milieu de synthèse de structurants organiques sensibles à un milieu basique. Enfin, les anions fluorures possèdent un effet structurant prouvé dans le cas des SBU 4-4 (double-cycle à 4 tétraèdres).^{26,95}

I.2.c.3 Influence de l'élément de charpente associé au silicium

Comme cela a déjà été mentionné (voir **I.2.b** et **I.2.c.1**), le résultat d'une synthèse en présence d'un agent structurant particulier dépend, entre autres, du rapport molaire Si/Al du gel, en raison d'interactions prenant place entre le composé organique et la charpente zéolithique.⁷⁶ Dans quelques cas, l'hétéroatome associé au silicium peut également exercer un rôle directeur de structure, conduisant à l'obtention de structures interdites en présence du silicium seul. Par exemple, la présence dans le gel de synthèse de bore, de gallium, de zinc ou de béryllium, conjointement au silicium, conduit à des topologies complètement différentes de celles des aluminosilicates. Dans le cas du zinc et du béryllium, les structures contiennent en particulier des cycles très contraints à 3 tétraèdres. Les sites de ces cycles, correspondant à des angles T-O-T faibles, sont occupés préférentiellement par les éléments Zn ou Be.⁹⁶ Parmi ces nouveaux types structuraux, on peut citer par exemple le borosilicate RUB-13 (**RTH**),⁹⁷ le gallosilicate TNU-1 (**CGS**),⁹⁸ le zincosilicate VPI-7 (**VSV**)⁹⁹ et le beryllosilicate OSB-1 (**OSO**)¹⁰⁰.

La substitution partielle du silicium par le germanium dans des mélanges réactionnels contenant des anions fluorure s'est avérée particulièrement intéressante, avec la découverte de nouveaux zéotypes tels que ITQ-17 (**BEC**),⁹⁵ ASU-7 (**ASV**),¹⁰¹ IM-10 (**UOZ**),¹⁰² ITQ-21 (code structural non attribué)¹⁰³ ou encore IM-20 (**UWY**).¹⁰⁴ Les structures de ces cinq zéolithes sont caractérisées par la présence d'unités SBU 4-4 (appelées aussi d4R) incorporant des anions fluorure. Ces topologies ne peuvent pas être obtenues à partir de mélanges réactionnels purement siliciques, ce qui est dû au fait que les angles de liaison Ge-O-Ge sont inférieurs à ceux des angles Si-O-Si, diminuant les contraintes géométriques des unités 4-4 et rendant ainsi la structure résultante plus stable. Cette interprétation est confirmée par des calculs théoriques,¹⁰⁵ mais aussi par le fait que les sites tétraédriques des unités 4-4 sont préférentiellement occupés par des atomes de germanium.⁹⁵

I.2.c.4 Effet du mûrissement

Dans une majorité de cas, la synthèse de zéolithe passe par deux étapes. Lors d'une première étape appelée mûrissement, le milieu de synthèse est homogénéisé à basse température. Cette étape possède une influence décisive sur la durée d'induction, définie comme étant le temps nécessaire à l'apparition des premiers nucléi stables et capables de croître, ceux-ci ayant généralement une taille comprise entre 1 et 8 mailles,¹⁰⁶ ainsi que sur le nombre de nucléi formés, ayant un impact fort sur la taille finale des cristaux zéolithiques. Ces propos sont illustrés par des résultats obtenus lors d'une étude portant sur la synthèse d'une zéolithe Y (**FAU**), présentés sur le **Tableau 2**.¹⁰⁷ Les auteurs ont constaté qu'un mûrissement d'au moins 24 heures permet de diminuer grandement la période d'induction, ayant une influence directe sur la cinétique de cristallisation du système. De plus, cette période de mûrissement est favorable à une augmentation du nombre de nucléi formés, se traduisant par l'obtention de cristaux plus petits. Enfin, le mûrissement favorise l'incorporation

d'éléments aluminium au sein de la charpente zéolithique formée. Il est à noter, dans ce cas, que le prolongement du mûrissement au-delà de 24 heures n'a que peu d'effet sur le système ; l'équilibre du système étant atteint.

Tab.2 : Effet de la durée de mûrissement sur la cinétique de cristallisation, le rapport molaire Si/Al et la taille des cristaux de zéolithe Y (FAU) obtenus¹⁰⁷

Durée de mûrissement (h)	Durée de synthèse nécessaire (h)	Taux de cristallisation (%)	Diamètre des cristaux (μm) ⁽¹⁾	Rapport molaire Si/Al
0	80	8	4,0	3,0
1	48	44	2,6	-
2	45	67	2,3	2,7
6	32	71	2,7	-
12	32	77	1,2	2,6
24	24	81	1,3	2,6
48	24	90	1,1	-
86	20	100	1,1	2,6

⁽¹⁾ Le diamètre des cristaux est évalué par MEB.

Dans certains cas, l'étape de mûrissement peut également avoir un effet sur la zéolithe formée. Katovic *et al.* ont ainsi initialement obtenu, pour une composition de milieu réactionnel définie, une zéolithe P (**GIS**). En laissant ce milieu réactionnel mûrir durant 5 jours, un mélange de zéolithes P (**GIS**) et X (**FAU**) est observé. Ainsi, la cinétique de formation de la zéolithe X (**FAU**) serait jusqu'à 10 fois plus rapide lorsqu'une étape de mûrissement est réalisée au préalable, grâce à la formation d'un gradient de concentration d'espèces d'élément de charpente T (zone de sursaturation) dans le milieu réactionnel.¹⁰⁸

I.2.c.5 Impact de la température et de la durée de synthèse

La deuxième étape de synthèse, appelée synthèse hydrothermale dans le cas où le solvant utilisé est l'eau, induit la nucléation et la croissance simultanées de zéolithes sous l'action de la température et de la pression autogène pendant une durée définie. La température de synthèse hydrothermale est généralement comprise entre 90 et 210°C, et implique une durée comprise entre quelques heures et quelques mois. Ces deux facteurs en synergie ont un impact sur :

- la morphologie et la taille des cristaux,
- le taux de cristallisation de la phase solide,
- la ou les structure(s) zéolithique(s) obtenue(s).

Les zéolithes étant par définition des phases métastables, des températures de synthèse élevées ou des durées longues peuvent conduire à la formation ultérieure de phases thermodynamiquement plus stables, c'est-à-dire plus denses (quartz, cristobalite, zéolithes à faible porosité) : c'est la loi d'Ostwald.¹⁰⁹ La **Figure 15** exemplifie cette loi. La première phase formée est l'hydroxysodalite, HS (**SOD**). Celle-ci, peu stable thermodynamiquement,

est convertie successivement en zéolithe A (LTA), puis en zéolithe X (FAU). Au-delà, le prolongement de la durée de synthèse favorise l'incorporation d'éléments silicium dans la charpente zéolithique, entraînant la formation d'une zéolithe Y (FAU).¹¹⁰ À des températures supérieures encore, la formation d'une zéolithe P (GIS), voire de quartz peut être constatée à la suite de la zéolithe Y. Les agents structurants permettent de s'affranchir de ces problèmes thermodynamiques, en stabilisant énergétiquement une structure particulière.¹⁰⁹

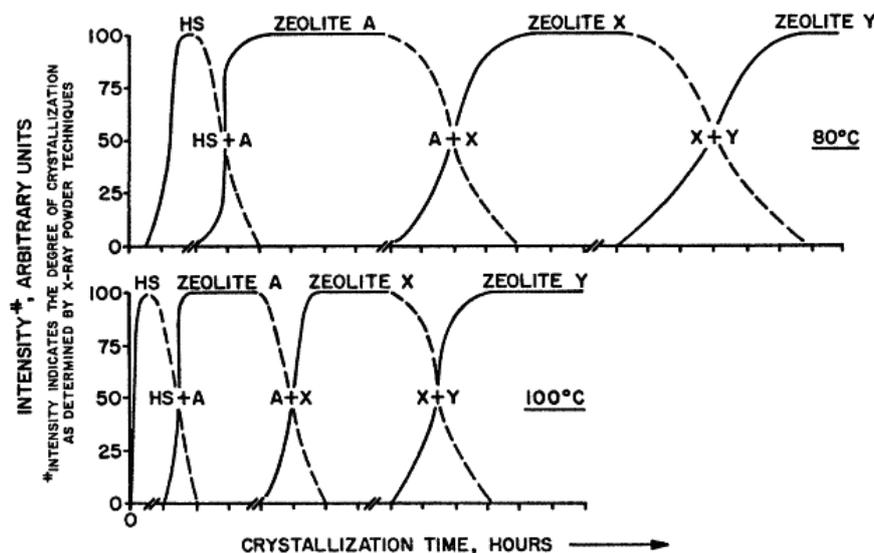


Fig.15: Influence de la température et de la durée de synthèse sur la zéolithe ou mélange obtenu¹¹⁰

I.2.c.6 Rôle de l'agitation du milieu réactionnel

Le maintien de l'agitation au cours de la deuxième étape de synthèse permet d'homogénéiser le milieu réactionnel, et donc de conduire à une distribution de taille des cristaux étroite voire à une cinétique de cristallisation plus courte.¹¹¹

Un système agité peut également, dans certains cas, diriger la formation d'une zéolithe différente de celle obtenue en système statique. En effet, certaines zéolithes se forment de manière préférentielle dans des zones de sursaturation en espèces d'élément de charpente T locales (système statique), plus importantes qu'à l'échelle du milieu réactionnel (système agité). Ceci a notamment été observé dans le cas de la synthèse de la zéolithe β (*BEA) en milieu fluoré.¹¹¹ Ainsi, pour des rapports molaires Si/Al élevés, en milieu non agité une zéolithe β est obtenue, alors que la zéolithe ZSM-12 (MTW) cristallise en milieu agité. Un schéma résumant ces observations est présenté sur la **Figure 16**.

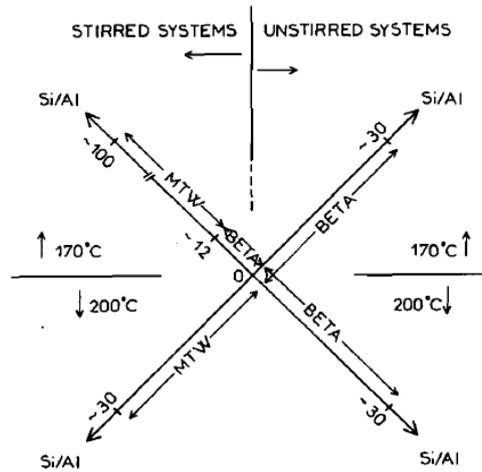


Fig.16: Influence de l'agitation du milieu réactionnel durant la synthèse. Pour une même composition de gel une zéolithe β (*BEA) est obtenue en système statique, alors qu'une zéolithe ZSM-12 cristallise en système agité et aux rapports molaires Si/Al élevés¹¹¹

Ce même phénomène est observé pour les zéolithes de type structural **FAU** et **GIS**, comme illustré au cours du chapitre III.

I.2.c.7 Influence de l'ensemencement

L'introduction de germes cristallins dans le milieu de synthèse permet d'accélérer la cinétique de cristallisation. Ainsi, Kerr a observé que la période d'induction peut être diminuée dans le cas de la synthèse de la zéolithe A (**LTA**) par l'ajout de germes de cette même zéolithe.¹¹² L'effet est amplifié en ajoutant une quantité importante de germes dans le mélange réactionnel, entre 5 et 20% massique par rapport à la quantité de silice initialement introduite, permettant une plus grande homogénéité du système : les germes se comportent alors en tant que centres de nucléation privilégiés.¹¹³

L'ajout de germes peut également permettre de contrôler le type de zéolithe obtenue tout en diminuant la quantité d'impuretés. Mirskii et Pirozhkov ont observé que l'ajout de germes d'hydroxysodalite (**SOD**) dans un gel qui, en l'absence de germe, conduit à la zéolithe A (**LTA**) permet la cristallisation d'hydroxysodalite.¹¹⁴ Dutta et Bronić ont travaillé, quant à eux, sur la synthèse des zéolithes P (**GIS**) et Y (**FAU**).¹¹⁵ Au cours de leur étude, le gel réactionnel est disposé dans un réacteur à deux compartiments séparés par une membrane, en présence des germes d'une des deux zéolithes dans chaque compartiment. Ils ont ainsi montré que les espèces d'élément de charpente T en solution voyagent librement au travers de la membrane durant la synthèse hydrothermale et alimentent la croissance de cristaux dont la structure dépend entièrement des germes initialement présents.

Enfin, les germes peuvent induire un contrôle de la taille des cristaux obtenus, en absorbant à leur surface l'essentiel des espèces d'éléments de charpente T présents en solution, empêchant ainsi toute sursaturation.¹¹⁶⁻¹¹⁹ Le **Tableau 3** en présente un exemple.

Tab.3 : Influence de la quantité de germes de silicalite-1 (MFI) ajoutés sur la taille finale des cristaux synthétisés¹¹⁶

Quantité massique de germes (%) ⁽¹⁾	Taille moyenne des cristaux (nm)
0	180
5	98
10	83
20	70

⁽¹⁾ La quantité massique de germes ajoutée est déterminée à partir de la quantité de silice initialement introduite. Le diamètre des germes est égal à 43 nm.

En utilisant des germes de Silicalite-1 (MFI) de 43 nm de diamètre, Cundy *et al.* sont parvenus à contrôler la taille de cristaux de silicalite-1 entre 70 et 100 nm en fonction de la quantité de germes ajoutée dans le gel.¹¹⁶

I.2.d Synthèses en parallèle de zéolithes

Initialement, la synthèse de zéolithe était réalisée au sein de réacteurs type autoclave comportant des volumes réactionnels élevés, généralement supérieurs à 20 mL, et les conditions opératoires n'étaient pas systématiquement identiques. De plus, les quantités de réactifs nécessaires limitaient l'utilisation des agents structurants les plus coûteux.

I.2.d.1 Développement de la synthèse à haut-débit

Pour pallier à ces problèmes, différentes équipes de recherche ont développé leur propre outil de synthèse dit "à haut-débit" dont une brève revue sera faite. En divisant le volume réactionnel, il est ainsi possible de démultiplier le nombre de synthèse par unité de temps ainsi que de diminuer les quantités de réactifs engagées. Contrairement à une approche combinatoire, développée par l'industrie pharmaceutique et reprise dans certains cas pour la découverte de nouveaux matériaux,¹²⁰ la synthèse en parallèle de zéolithes se déroule dans des réacteurs indépendants d'un volume maximal de quelques millilitres. Les conditions opératoires sont strictement identiques pour un lot de synthèses donné.

Cette approche, couplée à la mise en place d'un plan d'expériences de type réseau de neurones, est particulièrement intéressante dans le cadre de la découverte de nouvelles structures zéolithiques, ou de zéolithes avec des propriétés physico-chimiques innovantes. Ainsi, en suivant cette méthode, Corma *et coll.* ont obtenus deux nouveaux silicogermanates en milieu fluoré : les zéotypes ITQ-24 (IWR)¹²¹ et ITQ-33 (code structural non attribué).³⁰ Le diagramme de phase correspondant est présenté sur la **Figure 17**. De la même manière, Paillaud *et coll.* ont mis en évidence l'obtention des zéotypes IM-16 (UOS)¹²² et IM-20 (UWY).¹⁰⁴

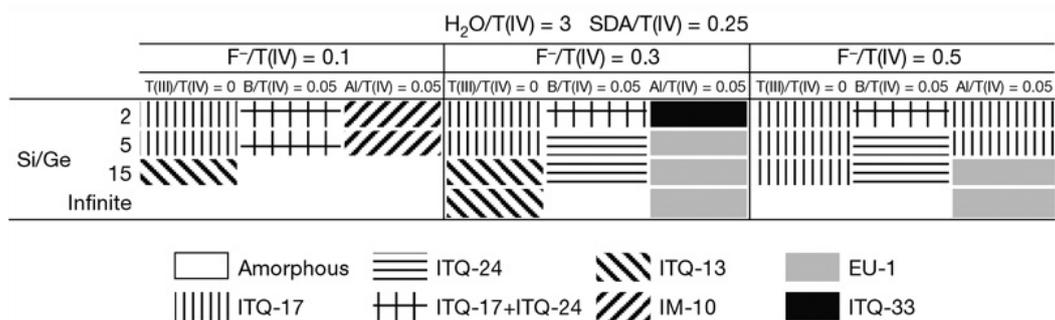


Fig.17: Diagramme de phase des différents silicogermanates obtenus par Corma et al. en milieu fluoré, en fonction de la composition de gel initiale³⁰

Il convient néanmoins de citer un problème intrinsèque à l'utilisation de ces outils de synthèse présentant de faibles volumes réactionnels. En effet, l'hydrodynamique des gels n'est pas systématiquement transposable à d'autres échelles de travail. Ainsi, il est souvent nécessaire d'adapter les conditions opératoires d'un outil de synthèse à un autre afin d'obtenir un produit similaire.

I.2.d.2 Les différents outils mis au point

I.2.d.2.i La première génération

Le premier outil à haut-débit adapté à la synthèse de zéolithes date de 1994 et est l'œuvre de l'équipe de Bein.¹²³ Cet outil, alors sommaire, est constitué d'un bloc de polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 36 mm de diamètre et comporte 8 alvéoles d'un volume utile de 0,3 mL, ou 19 alvéoles d'un volume utile de 0,15 mL. Ce bloc est couvert d'une plaque de PTFE, et le tout est placé dans un autoclave en acier inoxydable.

En 1998, deux autres outils sont mis au point : l'un, breveté par Akporiaye *et al.*, est constitué d'une plaque de PTFE comportant 100 réacteurs d'un volume utile de 0,5 mL.¹²⁴ L'étanchéité des réacteurs est assurée par des billes en PTFE, et la plaque en PTFE est disposée entre deux autres plaques d'acier inoxydable durant la synthèse. Le deuxième, proposé par Klein *et al.*, consiste en une plaque de PTFE comportant 37 réacteurs d'un volume utile de 0,006 mL, soit 83 fois moins que Akporiaye *et al.*¹²⁵ Après réaction, les eaux mères sont absorbées au sein de baguettes poreuses, elles-mêmes ensuite lavées et filtrées afin de récupérer jusqu'à 150 µg de produit. Les volumes sont ici comparables à ceux utilisés dans le cas d'une approche combinatoire.

Ces outils, précurseurs des outils de synthèse à haut-débit modernes, permettent d'étudier très rapidement et avec un minimum de réactifs engagés un système réactionnel donné. Cependant, les faibles quantités de produits obtenus représentent un réel inconvénient concernant la caractérisation des solides : seules la microscopie et la technique de diffraction de rayons X, avec un appareillage spécifique de microdiffraction, le permettent.

I.2.d.2.ii La deuxième génération

Forts de ces observations Berhens et Tintemann,¹²⁶ puis le LMPC de Mulhouse au cours de la thèse de Bats,¹²⁷ ont développé leurs propres systèmes composés d'un bloc d'acier dans lesquels sont usinées plusieurs cavités. Ces cavités peuvent accueillir des chemises en PTFE munies de leur couvercle (25 chemises de 2,5 mL dans le cas de Berhens et Tintemann, et entre 4 et 16 chemises de 2 mL dans le cas du LMPC de Mulhouse). Leur étanchéité est assurée par le serrage d'une deuxième plaque d'acier usinée.

Dans ces systèmes, la récupération des produits est plus aisée. De plus, la quantité de solide formée (jusqu'au gramme) permet une large gamme de caractérisations possibles. Il est cependant à noter que ces outils ne permettent pas la synthèse de zéolithes en milieu agité.

I.2.d.2.iii La troisième génération

L'avènement de la robotique marque un nouveau tournant dans la conception de ces outils de synthèse. Le remplissage des multiples réacteurs, fastidieux dans le cadre de la synthèse de zéolithes, s'effectue désormais à l'aide d'un robot de préparation dédié et permet ainsi de démultiplier le nombre de synthèses réalisables en simultané par un même opérateur. Actuellement, les robots de préparation ne sont conçus que pour prélever des sources de réactifs liquides de faible viscosité : les liquides fortement visqueux, ou les sources de réactifs solides, doivent être ajoutés manuellement. Pour être pleinement fonctionnels, ces outils doivent être couplés à des méthodes d'analyse adaptées, telles que la diffraction de rayons X haut-débit.¹²⁸ Les milieux réactionnels peuvent éventuellement être homogénéisés au moyen d'un système d'agitation magnétique adapté, contrairement à la deuxième génération. L'outil développé par IFP Energies nouvelles et utilisé au cours de ce travail de thèse est issu de cette troisième génération.

I.3 Principales applications des zéolithes

Les principales applications des zéolithes synthétiques s'inscrivent dans quatre grands domaines : l'échange ionique, l'adsorption, la séparation et la catalyse hétérogène. Du fait de leur faible rapport molaire Si/Al et de la présence d'impuretés non contrôlée, les zéolithes naturelles sont principalement appliquées en tant que tamis moléculaire depuis les travaux de Weigel et Steinhoff en 1925.¹²⁹ Elles ont également été utilisées en tant qu'échangeuses d'ions, comme ce fut le cas lors de la catastrophe nucléaire de Tchernobyl, où une forte quantité de clinoptilolite et de chabazite ont été répandus afin de piéger les éléments césium (¹³⁷Cs) et strontium (⁹⁰Sr) relâchés dans la nature.¹³⁰

I.3.a Catalyse hétérogène

De manière générale, un catalyseur est une espèce régénérée cycliquement qui accélère la cinétique et augmente la sélectivité d'une réaction chimique. En particulier, la catalyse hétérogène est basée sur un mécanisme de diffusion/adsorption/réaction/désorption/

diffusion des réactifs et produits à la surface du catalyseur, présenté sur la **Figure 18**. Ces interactions abaissent l'énergie de barrière, ou énergie d'activation, permettant de convertir plus rapidement et dans des conditions plus douces les réactifs en produits. L'industrie chimique utilise divers catalyseurs dans 80 % de ses procédés, majoritairement dans les domaines de la pétrochimie et du raffinage.¹³¹ Les zéolithes constituent 18,5 % des parts de marché des catalyseurs,¹³² représentant un poids de près de 23 milliards de dollars dans la balance économique mondiale en 2005 pour une croissance moyenne de 5 % par an.¹³³

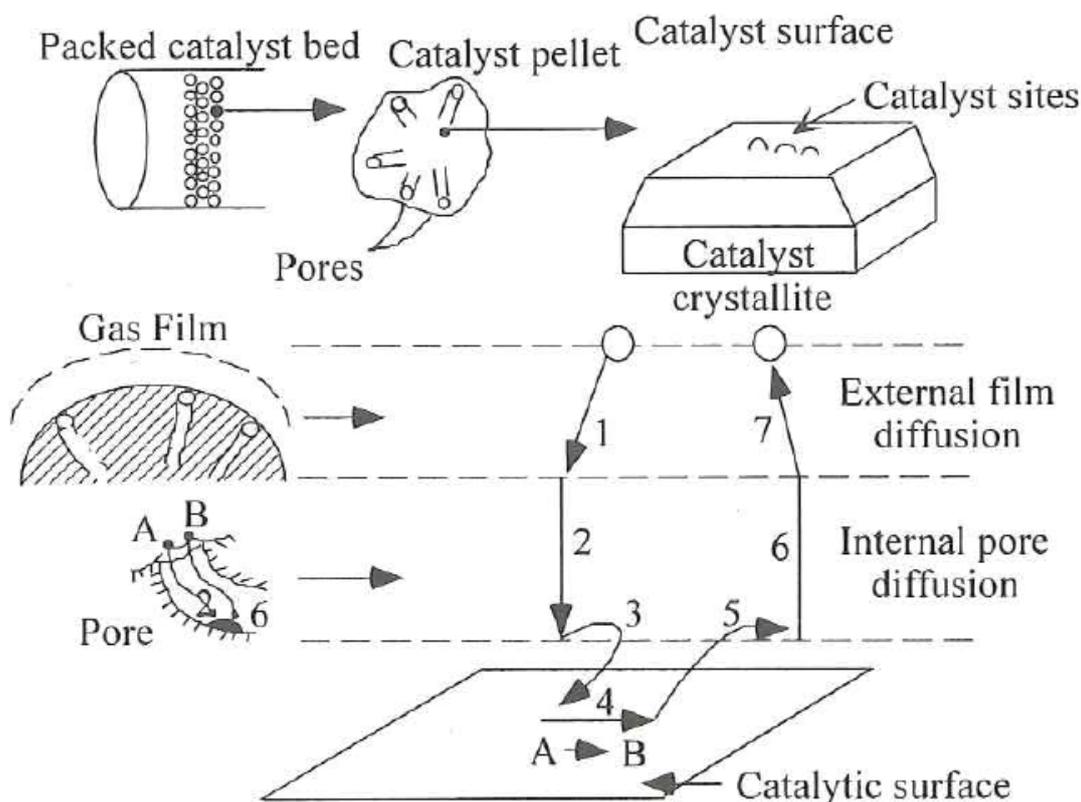


Fig. 18: Mécanisme d'une réaction catalytique en milieu gazeux au sein d'un matériau poreux supporté. Le réactif A va traverser le film gazeux entourant le catalyseur (1), puis diffuser au sein de sa porosité (2) jusqu'à s'adsorber à sa surface (3). Au contact des sites actifs, le réactif A va alors se transformer en produit B (4), dont la désorption (5) va rendre accessible le site actif pour un autre réactif. Le produit B va alors diffuser à nouveau au sein de la porosité, puis traverser le film gazeux, pour rejoindre le milieu réactionnel. Les étapes 3 à 5 sont dépendantes de la température¹³³

Leurs propriétés intrinsèques, et plus particulièrement leur acidité de Brønsted modulable, leur haute surface spécifique, la taille moléculaire de leurs pores, leur capacité d'adsorption et leur haute stabilité thermique et hydrothermale font des zéolithes des matériaux prisés pour la catalyse hétérogène.¹³⁴⁻¹³⁵ Particulièrement, depuis leur première utilisation dans les années 1960 par Mobil en tant que catalyseur de craquage en lit fluidisé (FCC), les zéolithes ont contribué à l'amélioration notable d'un grand nombre de procédés pétrochimiques et de raffinage.¹³⁶ Le **Tableau 4** dresse un bilan des principales applications industrielles des zéolithes dans ces domaines.

Tab.4 : Applications industrielles de catalyseurs zéolithiques dans la pétrochimie et le raffinage¹³¹

Réaction catalytique	Description	Catalyseur zéolithique
Craquage catalytique (FCC)	Conversion des coupes pétrolières lourdes en essence et hydrocarbures oléfiniques	USY, ZSM-5
Hydrocraquage (HCK)	Conversion des coupes pétrolières lourdes en essence, gazole et kérosène	NiMo ou CoMo-USY
Craquage sélectif des alcanes linéaires	Conversion de naphtas en essence à fort indice d'octane	Erionite
Craquage catalytique des oléfines C ₄ -C ₈	Conversion des oléfines C ₄ -C ₈ en oléfines légères	Y, ZSM-5
Alkylation des aromatiques	Augmentation de la production d'essences et de l'indice d'octane	ZSM-5
Hydroisomérisation des n-alcanes	Conversion du pentane et de l'hexane en isobutane (augmentation de l'indice d'octane)	Pt/MOR, Pt/FER
Oligomérisation des oléfines	Conversion des oléfines légères en distillats moyens	ZSM-5
Méthanol à essence	Production d'essence à partir de méthanol	ZSM-5
Méthanol à oléfines	Production d'oléfinas légères à partir de méthanol	ZSM-5, SAPO-34
Isomérisation des xylènes	Conversion des isomères m- et o-xylène, et l'éthylbenzène en p-xylène	ZSM-5
Transalkylation des aromatiques lourds	Production de xylène à partir de C ₉₊	ZSM-5, MOR, β
Alkylation du benzène et de l'éthylène	Production d'éthylbenzène	ZSM-5, Y
Alkylation du benzène et du propylène	Production de cumène	MCM-22, USY, β, Mg-SAPO-31, MOR, MCM-56
Aromatisation	Production d'aromatiques à partir d'alcanes légers et d'oléfinas	Ga-ZSM-5, Pt/K-L
Oxydation catalytique sélective	Production d'époxyde de propylène et d'isopropanol à partir de propylène ; production de phénol à partir de benzène	TS-1, TS-2, Ti-MWW

Les zéolithes sont l'objet continuel d'études visant à l'amélioration de ces procédés. Cette amélioration peut être atteinte en concevant de nouvelles structures zéolithiques plus ouvertes, en modifiant les éléments composant la charpente minérale, ou en réduisant la taille des cristaux sur une ou plusieurs dimensions. La finalité de ce travail de thèse étant l'amélioration des propriétés diffusionnelles de la phase acide du catalyseur d'hydrocraquage,

constituée d'une zéolithe de type structural **FAU**, le prochain sous-chapitre sera consacré à la présentation de ce procédé.

I.3.b Cas particulier : l'hydrocraquage

L'industrie pétrolière représente un poids conséquent sur l'économie mondiale, estimé à environ deux mille milliards de dollars par an,¹³³ et vise à satisfaire les besoins énergétiques et en matière première de nombreux domaines. La composition des coupes pétrolières étant rarement en phase avec la demande mondiale, la distillation fractionnée des coupes pétrolières brutes se révèle insuffisante afin de répondre seule aux besoins en carburants, et génère de fortes quantités de distillats lourds, hydrocarbures à longue chaîne carbonée (C₂₀-C₅₀). Cette coupe d'hydrocarbures peu valorisable est ainsi transformée en molécules hydrocarbonées plus légères par le biais du craquage catalytique en lit fluidisé (Fluid Catalytic Cracking, FCC) ou de l'hydrocraquage (HCK).

L'hydrocraquage est une installation permettant à la fois le craquage sélectif des hydrocarbures en essence, kérosène et gazole, mais également l'hydrogénation et le craquage des espèces polyaromatiques, augmentant l'indice de cétane du produit. Elle opère en lit fixe à des pressions de dihydrogène de 100 à 170 bars, pour des températures comprises entre 375 et 425°C.¹³⁷ Les catalyseurs utilisés sont des solides dits «bifonctionnels» : une matrice zéolithique **USY (FAU)** (dans des cas plus rares, une zéolithe **ZSM-5** ou mordenite) favorise le craquage des hydrocarbures pendant qu'un sulfure mixte (NiMoS, CoMoS, NiWS ; éventuellement un métal noble greffé (Pt, Pd)) catalyse les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.¹²⁸ Enfin, un liant de type alumine ou silice-alumine permet d'assurer la cohésion du matériau et sa mise en forme. Un prétraitement des charges d'hydrocraquage, appelé hydrotraitement, est nécessaire afin d'éliminer la présence d'azote organique, de soufre et de métaux qui sont autant de poisons pour le catalyseur. Celui-ci possède une durée de fonctionnement allant de 1 à 3 ans, puis est régénéré thermiquement *ex situ* avant d'être réutilisé.

Une des principales limites du procédé d'hydrocraquage réside dans la faible proximité de la phase acide zéolithique avec la phase hydro-déshydrogénante : cette proximité est cruciale afin d'éviter le surcraquage des hydrocarbures, qui représente actuellement près de 10% du produit final. Les capacités de production des hydrocraqueurs entre 1997 et 2003 ont augmenté de 20%, pour satisfaire la demande actuelle du parc automobile diesel, et atteignent désormais 180 millions de tonnes par an.¹³³ Cette demande croissante, conjuguée à un déclin annoncé des ressources pétrolières et dont les bruts sont de plus en plus lourds, incite à l'élaboration de catalyseurs plus performants afin d'augmenter la proximité entre les phases acide et hydro-déshydrogénante, et donc le taux de conversion des coupes pétrolières lourdes en distillats moyens.

I.3.c Séparation

Les zéolithes sont également largement utilisées en pétrochimie pour séparer les fractions pétrolières. Parmi les procédés employés, le plus connu est la séparation des *n*-paraffines dans un mélange contenant *n*- et *iso*-paraffines par la zéolithe A (**LTA**).¹³⁸ Plus particulièrement, la zéolithe Ca-A est capable de séparer sélectivement un mélange de *n*-hexane et de 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para- et de meta-xylène par la zéolithe H-ZSM-5 (**MFI**).¹³⁹ La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air par la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, **FAU**) est également un procédé de fort intérêt pour l'industrie.¹⁴⁰

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant.^{10,141} Une membrane est une couche ou un film mince (selon que la structure soit discontinue ou continue, respectivement)¹⁴² permettant le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide, en accord avec la porosité de la membrane. Ainsi, les membranes zéolithiques présentent de nombreux avantages, notamment la présence de pores aux géométries et ouvertures bien définies, une bonne stabilité thermique ainsi que la possibilité d'introduire des sites catalytiques. Mais leur difficulté de mise en forme et d'extrapolation à l'échelle industrielle, ainsi que leur coût élevé limitent leur utilisation.

I.3.d Échange ionique

L'échange ionique est, en termes de tonnage, la principale application des zéolithes. Cette capacité à échanger des cations est due à la présence, au sein de la charpente zéolithique, d'espèces trivalentes qui se substituent partiellement aux atomes de silicium. L'aluminium est l'élément le plus utilisé. Leur présence induit des charges négatives au sein de la charpente minérale, neutralisées par des cations de compensation labiles occlus au sein de la zéolithe.

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes en font des matériaux de choix pour remplacer les phosphates dans les formulations de détergents, ces derniers étant liés aux problèmes d'eutrophisation. Ainsi, la zéolithe NaA (**LTA**) représente jusqu'à 30% massique des lessives en poudre. Cette zéolithe capte principalement les cations Ca^{2+} en solution, empêchant la formation de calcaire dans les appareils ménagers.¹⁴³

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Les ions présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la géométrie des pores et modifient les propriétés d'adsorption, l'acidité et l'activité catalytique de ces matériaux. Par exemple, en échangeant les ions Na^+ de la zéolithe Na-A (**LTA**) (diamètre de pores d'environ 0,4 nm) avec des ions K^+ , une zéolithe K-A (**LTA**) possédant un diamètre de pores d'environ 0,3 nm est obtenue. Si, à la place des ions K^+ , des ions Ca^{2+} sont introduits, le diamètre des pores devient alors proche de 0,5 nm.¹³⁸

Outre les éléments radioactifs, les zéolithes peuvent également être utilisées afin de traiter des eaux usées chargées en ammoniac,¹⁴⁴ en nitrate¹⁴⁵ ou en métaux lourds (cuivre, nickel et zinc).¹⁴⁶ Dans le domaine de l'agriculture, les zéolithes peuvent être utilisées afin de libérer au cours du temps des agents fertilisants dans le sol. Un optimum est observé lorsqu'une combinaison de fertilisants naturels et de zéolithes est utilisée.¹⁴⁷

I.3.e Adsorption

Les zéolithes possèdent un large volume poreux, des pores aux dimensions calibrées et une hydrophobie ajustable. Ces propriétés leur confèrent de nombreuses utilisations en adsorption, notamment pour la déshydratation et la purification. Historiquement, la première utilisation fut en tant que tamis moléculaire, afin de préserver les solvants organiques et les gaz de l'humidité. Aujourd'hui les zéolithes à caractère hydrophile, telles que les zéolithes Na-X (FAU) et K-A (LTA), sont également utilisées afin d'éliminer les traces d'humidité au sein des vitres à double vitrage, de sulfure d'hydrogène à la sortie des cheminées d'usine ou de produits soufrés présents dans certaines fractions pétrolières.¹³⁸

Les zéolithes peuvent être utilisées afin de purifier l'air ambiant, en adsorbant les composés organiques volatils présents. Par exemple le titanosilicate TS-1 (MFI) dégrade après adsorption certaines molécules odorantes telles que le trichloroéthylène et le toluène.¹⁴⁸ De manière similaire, la NASA et le CNES travaillent sur l'incorporation de zéolithes dans les satellites afin d'éviter la contamination des surfaces critiques, notamment les panneaux photovoltaïques et les équipements d'optique, par les composés organiques volatils relargués par l'appareil dans l'espace.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

I.3.f Applications émergentes

Une des applications émergentes et à fort potentiel concerne le stockage d'énergie par intrusion d'eau à haute pression au sein de matériaux hydrophobes et poreux, et en particulier dans des zéolithes.¹⁵²⁻¹⁵³ Selon l'ouverture de pore de la zéolithe, jusqu'à 15 J/g peuvent ainsi être stockés au sein d'une zéolithe de manière réversible.¹⁵⁴

Les industries de haute-technologie éprouvent un besoin toujours plus grand pour des isolateurs à très faible constante diélectrique k . Actuellement, elles utilisent des films de silice ($k = 3,9-4,2$), mais les films zéolithiques possèdent une constante diélectrique inférieure à 2,2, qui en font des candidats à fort potentiel pour remplacer la silice.¹⁵⁵ Cette même constante diélectrique est modifiée par l'adsorption de gaz au sein de la charpente minérale : ainsi, les zéolithes peuvent avantageusement être utilisées afin de mesurer, avec une grande précision, la concentration d'un gaz donné et ainsi de développer toute une gamme de nouveaux capteurs chimiques.¹⁵⁶⁻¹⁵⁷

De manière générale, les applications présentées sont demandeuses de nouvelles zéolithes possédant des morphologies et des tailles contrôlées afin d'améliorer les procédés industriels existants. La partie suivante s'attache ainsi à présenter les différentes voies de synthèse directes permettant le contrôle de la taille des cristaux de zéolithe.

I.4 Vers un contrôle de la taille des cristaux zéolithiques

I.4.a Intérêt des zéolithes de taille nanométrique

Décrites comme ayant un diamètre de quelques centaines de nanomètres au maximum, les zéolithes de taille nanométrique sont moins sujettes aux limitations de transfert de masse observées dans le cas de la conversion de molécules encombrantes par des zéolithes conventionnelles, de taille micrométrique. Cela se traduit par des chemins diffusionnels plus courts, une surface externe exaltée et une plus grande accessibilité des sites acides, impliquant de meilleures performances catalytiques. En étudiant le craquage du 1,3,5-triisopropylbenzène en présence de cristaux de zéolithe USY (**FAU**) de tailles différentes (0,4 et 0,9 μm), Tonetto *et al.* ont montré que les plus petits cristaux permettaient d'atteindre une meilleure sélectivité en benzène (22,8 %, au lieu de 20,4 %).¹⁵⁸ Cette amélioration de la sélectivité est attribuée à un surcraquage moindre dans le cas de cristaux de plus petites tailles, les espèces diffusant plus rapidement. Dans le cadre d'une installation d'hydrocraquage de distillats sous vide et en utilisant comme catalyseur des cristaux de zéolithe β (***BEA**) composites ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$), Cambor *et al.* ont démontré que des cristaux de 10 nm de diamètre possédaient une activité exaltée (80 % de conversion, contre 70 % pour des cristaux commerciaux de 400 à 600 nm) ainsi qu'une sélectivité accrue en distillats moyens (56 % contre 50 %).¹⁵⁹

Lors du craquage catalytique de coupes pétrolières, l'utilisation de nanocristaux de zéolithe Y augmente l'activité des catalyseurs (la concentration des sites acides étant augmentée à proximité de la porosité, générée par l'auto-assemblage des nanocristaux), ralentit la formation de coke au sein de la porosité et engendre une plus forte proximité entre les sites acides et la phase hydro/déshydrogénante.¹⁶⁰⁻¹⁶³ Al Khattaf et de Lasa estiment que le coefficient de diffusion des hydrocarbures est multiplié par un facteur compris entre 3 et 10 lorsque la taille des cristaux est divisée par 10,¹⁶² permettant d'inhiber le phénomène de surcraquage au-delà des distillats moyens. En outre, Vuong *et al.* ont démontré que l'utilisation de cristaux de zéolithe Y de taille inférieure ou égale à 100 nm permettait, dans le cas du craquage catalytique en lit fluidisé, de préserver une sélectivité similaire envers la coupe essence malgré l'augmentation de la conversion.¹⁶³

Récemment, Choi *et al.* ont mis au point une synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 possédant une épaisseur égale à 3 nm.⁸⁴ Ce matériau sera détaillé au cours de la partie I.4.c.3. La morphologie atypique de cette zéolithe suggère une catalyse à l'entrée des pores prédominante ainsi que des restrictions diffusionnelles négligeables, impliquant une activité et durée de vie supérieures à une zéolithe ZSM-5 conventionnelle, ainsi qu'une sélectivité exaltée en produits de craquage intermédiaire.⁸⁴ Le **Tableau 5** dresse le bilan des différentes applications de ce nouveau matériau en catalyse hétérogène.

Tab.5 : Application en catalyse d'un matériau composé de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI)

Réaction catalytique	Molécules converties / Schéma réactionnel	Matériau ⁽²⁾	Activité (%)	Sélectivité (%)	Réf.
Craquage catalytique	LDPE ⁽¹⁾	Conv.	52	5/95 ⁽⁴⁾	84
		Nanof.	81	11/89 ⁽⁴⁾	
Protection bulk		Conv.	42	-	84
		Nanof.	86	-	
Condensation bulk		Conv.	16	50	84
		Nanof.	48	62	
Epoxidation d'oléfines en présence de peroxydes		Ti-Conv. ⁽³⁾	20	99	164
		Ti-Nanof. ⁽³⁾	14	95	
		Ti-Conv. ⁽³⁾	1	99	164
		Ti-Nanof. ⁽³⁾	11	43	
		Ti-Conv. ⁽³⁾	1	99	164
		Ti-Nanof. ⁽³⁾	9	91	
Réarrangement de Beckmann en phase gazeuse		Conv.	48	5	165
		Nanof.	77	92	
		Conv.	30	1	165
		Nanof.	47	82	
		Conv.	20	55	165
		Nanof.	47	86	

⁽¹⁾ Polyéthylène basse densité ($d = 0,92$).

⁽²⁾ Conv. = cristaux de zéolithe ZSM-5 de morphologie prismatique et de taille micrométrique ; Nanof. = nanofeuillets de zéolithe ZSM-5.

⁽³⁾ Ti- = matériau titanosilicate de structure MFI.

⁽⁴⁾ La sélectivité est définie comme le rapport molaire C_6-C_{12}/C_1-C_5 .

La synthèse de nanocristaux zéolithiques n'a pas encore atteint son stade de maturité et de nombreux problèmes persistent, restreignant les applications à grande échelle. Il est admis dans la littérature que pour l'obtention de nanozéolithes, l'étape de nucléation doit être prédominante vis-à-vis de l'étape de croissance cristalline.¹³³ Ces deux dernières sont sensibles à de nombreux paramètres, dont la modification permet de favoriser une étape au dépend de l'autre. Par exemple, utiliser une température de synthèse hydrothermale plus basse, ou une durée de synthèse plus courte génère des cristaux de zéolithe plus petits. Il est également possible d'augmenter la durée de la période de mûrissement jusqu'à un certain point ou de conserver une légère agitation durant la synthèse hydrothermale (voir I.2.c). La

modification de ces paramètres entraîne l'obtention de cristaux de plus petite taille, mais également une diminution du taux de cristallisation, une augmentation de l'agglomération des cristaux ou l'apparition d'autres phases cristallines. La prochaine partie s'attachera à présenter les différentes méthodes expérimentales permettant la synthèse de cristaux nanométriques.

I.4.b Méthodes usuelles de synthèse

I.4.b.1 Synthèse à partir de solutions claires

La méthode de synthèse zéolithique par la voie dite de "solution claire" est basée sur le principe qu'en absence de gel la rencontre des nucléi entre eux est défavorisée, inhibant leur condensation. Cette absence de gélification est obtenue à des rapports molaires eau/hydroxyde de sodium élevés. La température de synthèse hydrothermale est généralement modérée. Le **Tableau 6** présente les résultats observés dans différentes publications traitant de la synthèse de nanozéolithes à partir de solutions claires, méthode la plus couramment décrite dans la littérature.

Le rendement n'excède que rarement les 11 % en masse dans le cas de la zéolithe Y (**FAU**). La durée de synthèse hydrothermale s'en trouve rallongée, mais permet d'obtenir des nanozéolithes de taille relativement contrôlée et bien en-deçà des 100 nm. Il est possible dans certains cas de recycler le milieu réactionnel jusqu'à 3 fois, permettant au final un rendement global de 30 % : au-delà, un épuisement du milieu en hydroxyde de sodium est observé, nécessitant un apport extérieur.¹⁷² Cette méthode a été perfectionnée au cours des années, mais le faible rendement massique, la quantité élevée d'agent structurant ainsi que l'agglomération des cristaux constatée après l'élimination de l'agent structurant par calcination sont autant de barrières inhérentes à cette méthode de synthèse, limitant son essor industriel.

Tab.6 : Zéolithes nanométriques synthétisées à partir de solutions claires

Zéolithe (type structural)	Composition molaire de la solution de départ ⁽¹⁾	T (°C) ⁽²⁾	Durée (jours) ⁽²⁾	Rdt (%) ⁽³⁾	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm)	Réf.
Si-1 (MFI)	2,5 TPAOH:10 SiO ₂ :250 H ₂ O	80/150	1/3	n.i.	19-23	166
Si-1 (MFI)	9 TPAOH:0,1 Na ₂ O:25 SiO ₂ :480 H ₂ O:100 EtOH	98	0,4	2	31 ⁽⁴⁾	167
β (*BEA)	400 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :210 TEAOH:6000 H ₂ O	140	12	3,2	220 ⁽⁴⁾	168
β (*BEA)	8 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :6 TEAOH:120 H ₂ O	140	12	16,9	5-15	168
β (*BEA)	0,35 Na ₂ O:9 TEAOH:0,25 Al ₂ O ₃ :25 SiO ₂ :295 H ₂ O	100	12	10,5	10-20	169
PSZ (MEL)	0,3 TBAOH:SiO ₂ :4 EtOH:10 H ₂ O	80/114	2/1	63	14 et 60 ⁽⁵⁾	170
NaA (LTA)	3 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :3 TMAOH:0,014 Na ₂ O:276 H ₂ O	100	14	n.i.	35-150	171
NaA (LTA)	7,2 TMAOH:0,1 Na ₂ O:0,5 Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :264 H ₂ O	60/100	1/1	13,2	50-300	172
NaY (FAU)	0,07 Na ₂ O:4,8 TMAOH:Al ₂ O ₃ :4 SiO ₂ :264 H ₂ O	80/180	1/5	n.i.	50-300	166
NaY (FAU)	3,4 SiO ₂ :0,83 Al ₂ O ₃ :300 H ₂ O:0,05 Na ₂ O:4,6 TMAOH	100	14	n.i.	40-100	171
NaY (FAU)	1,14 TMAOH:0,007 Na ₂ O:0,15 Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :50 H ₂ O	60/100	1/1	1,6	20-300	172
NaY (FAU)	4,92 TMAOH:0,032 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :3,4 SiO ₂ :370 H ₂ O:13,6 EtOH	100	7	8,1	75 ⁽⁴⁾	173
NaY (FAU)	4,86 TMAOH:0,04 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :3,4 SiO ₂ :370 H ₂ O	100	4	n.i.	70-140	174
NaY (FAU)	SiO ₂ :0,24 Al ₂ O ₃ :0,06 Na ₂ O:3,6 TMAOH:62 H ₂ O	100	8	n.i.	55 ⁽⁴⁾	175

⁽¹⁾ TPA = cation tétrapropylammonium ; EtOH = éthanol ; TEA = cation tétraéthylammonium ; TBA = cation tétrabutylammonium ; TMA = cation tétraméthylammonium.

⁽²⁾ T est la température de synthèse hydrothermale. Dans le cas d'une synthèse hydrothermale en deux étapes, les deux températures et durées utilisées sont indiquées.

⁽³⁾ Rdt = Rendement massique, défini comme le rapport de la masse de zéolithe obtenue après synthèse sur la masse théorique maximale de zéolithe qui est peut être obtenue pour une composition de gel et un rapport molaire Si/Al donnés.

⁽⁴⁾ Seule la taille moyenne est indiquée.

⁽⁵⁾ Distribution bimodale de cristaux centrés autour de 14 nm (98 %) et de 60 nm (2 %).
n.i. = non indiqué.

I.4.b.2 Synthèse à partir de gels fortement alcalins

Une autre voie de synthèse consiste, à l'inverse, à travailler à des rapports molaires eau/hydroxyde de sodium faibles et en l'absence d'agent structurant. La cinétique de nucléation est ainsi fortement accélérée, prenant le pas sur la cinétique de croissance cristalline.¹⁷⁶ Le **Tableau 7** présente les résultats relevés dans la littérature.

Tab.7 : Zéolithes nanométriques synthétisées à partir de gels fortement alcalins

Zéolithe (type structural)	Composition molaire de la solution de départ	T (°C) ⁽¹⁾	Durée (jours)	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm)	Réf.
NaY (FAU)	6,5 Na ₂ O:9 SiO ₂ :0,6 Al ₂ O ₃ :150 H ₂ O	100	0,2	150-300	176
NaX (FAU)	5,5 Na ₂ O:4 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :190 H ₂ O	60	4	20-100	177
NaY (FAU)	9,6 Na ₂ O:14,4 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :289 H ₂ O	60	5	20-80	178
EMC-2 (EMT)	18,5 Na ₂ O:5,2 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :240 H ₂ O	30	1,5	6-15	179
EMC-2 (EMT)	17,5 Na ₂ O:5 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :340 H ₂ O	30	1,5	50-70	179
EMC-2 (EMT)	17,5 Na ₂ O:5 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :340 H ₂ O	30	MW ⁽²⁾	50-70	179

⁽¹⁾ T est la température de synthèse hydrothermale.

⁽²⁾ Le milieu réactionnel est chauffé durant 4 minutes sous irradiation microondes.

Les expériences confirment l'accélération de la cinétique de nucléation, les synthèses hydrothermales nécessitant des temps plus courts et des températures plus basses que dans le cadre des solutions claires pour obtenir une zéolithe cristallisée. Les rendements ne sont pas explicités. Cette voie de synthèse implique cependant, dans le cas de la zéolithe Y, une forte agglomération des cristaux liée au faible contrôle de la nucléation. De plus, la distribution de taille reste relativement large. Récemment, le LCS de Caen a mis au point une synthèse de nanocristaux zéolithiques de type structural **EMT** sans structurant et possédant un haut rendement massique. Cependant le faible rapport molaire Si/Al de la zéolithe obtenue, égale à 1,14, la rend peu attractive en catalyse sans la mise au point d'un procédé de désalumination spécifique.

I.4.b.3 Synthèse en espaces confinés ou nanoréacteurs

L'utilisation de matrices poreuses en synthèse de zéolithes vise à imposer une taille maximale, du même ordre de grandeur que le diamètre des pores de la matrice, aux cristaux en formation par contrainte stérique. Divers travaux ont été menés dans ce sens. Ils sont présentés dans le **Tableau 8**.

Ces matrices permettent ainsi d'obtenir des cristaux d'une taille maximale imposée, mais la distribution de taille globale est peu contrôlée. Les cinétiques de cristallisation sont proches de celles des synthèses classiques, cependant une forte agglomération des cristaux est observée, induite par la contrainte physique subie par les cristaux au sein de la porosité de la matrice. Le taux de cristallisation des zéolithes est affecté par ce système. Il convient également d'éliminer la matrice après synthèse, classiquement réalisé par un traitement thermique amplifiant le phénomène d'agglomération. Certaines études passent outre ce problème en utilisant une matrice thermoréversible.¹⁸²

Tab.8 : Zéolithes nanométriques synthétisées par l'utilisation de matrices poreuses

Zéolithe (type structural)	Matrice poreuse	Composition molaire de la solution de départ ⁽¹⁾	T (°C) ⁽²⁾	Durée (jours)	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm)	Réf.
Si-1 (MFI)	Noir de carbone	50 SiO ₂ :18 TPAOH:200 EtOH:0,15 Na ₂ O:390 H ₂ O	180	2	8-30	180
ZSM-5 (MFI)	Nanotubes de carbone	Al ₂ O ₃ :100 SiO ₂ :10 Na ₂ O:18 n-BTA:4700 H ₂ O	170	5	27	181
NaA (LTA)	Méthylcellulose thermoréversible	3,56 Na ₂ O:1,59 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :32 H ₂ O	80	0,125	20-180	182
NaX (FAU)	Méthylcellulose thermoréversible	3,67 Na ₂ O:1,65 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :84 H ₂ O	80	0,125	10-100	182
NaY (FAU)	Nanotubes de carbone	4,3 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :10 SiO ₂ :200H ₂ O	100	1	27	181

⁽¹⁾ TPA = cation tétrapropylammonium ; EtOH = éthanol ; n-BTA = n-butylamine.

⁽²⁾ T est la température de synthèse hydrothermale.

Une autre possibilité d'espace confiné consiste à utiliser des systèmes de microémulsion inverse. En microémulsion inverse, les zéolithes sont synthétisées au sein de gouttes d'eau stabilisées par l'usage d'un couple tensioactif-cotensioactif et dispersées dans un large volume d'huile : il s'agit d'un système triphasique.¹⁸³ La taille des cristaux est ainsi induite par la taille de ces nanoréacteurs dans lesquels ils sont synthétisés. Le **Tableau 9** présente quelques résultats relevés dans la bibliographie.

Tab.9 : Zéolithes nanométriques synthétisées par microémulsion inverse

Zéolithe (type structural)	Composition molaire de la solution de départ ⁽¹⁾	Système triphasique ⁽²⁾	T (°C) ⁽³⁾	Durée (jours)	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm)	Réf.
Si-1 (MFI)	SiO ₂ :0,09 TPAOH:5 H ₂ O	Heptane/eau/CO-720+butanol	95	4	300 ⁽⁵⁾	184
Si-1 (MFI)	SiO ₂ :0,09 TPAOH:20 H ₂ O	Heptane/eau/CO-520+butanol	95	5	100-300	185
Si-1 (MFI)	SiO ₂ :0,09 TPAOH:20 H ₂ O	Isooctane/eau/AOT+butanol	95	4	80-150	186
Si-1 (MFI)	SiO ₂ :3 TPAOH:89 H ₂ O	Cyclohexane/eau/POE+15-	100	2	25-70 ⁽⁶⁾	187
NaA (LTA)	5,85 Na ₂ O:2,7 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :182 H ₂ O	Cyclohexane/eau/CTABr+butanol	75	MW ⁽⁴⁾	40-80	183

⁽¹⁾ TPA = cation tétrapropylammonium.

⁽²⁾ Le système triphasique est présenté sous la forme solvant organique/eau/couple tensioactif+cotensioactif. CTABr = bromure de cetyltriméthylammonium ; POE = poly(oxyde d'éthylène) ; CO-(520,720) = poly(oxyde d'éthylène)(5, 12)nonylphényléther.

⁽³⁾ T est la température de synthèse hydrothermale.

⁽⁴⁾ Le milieu réactionnel est chauffé durant 20 minutes sous irradiation microondes.

⁽⁵⁾ Seule la taille moyenne est indiquée.

⁽⁶⁾ Étendue de la distribution de taille des cristaux centrée autours de 60 nm (87%).

La technique, adaptée à une activation par irradiation microondes, peut conduire à une cinétique de cristallisation très rapide. La taille finale des cristaux est étroitement liée au

couple tensioactif-cotensioactif utilisé. De plus, les nanocristaux ont tendance à s'agglomérer fortement entre eux, du fait de la contrainte stérique exercée sur les nucléi en croissance par le système émulsifié.¹⁸⁸ La **Figure 19** illustre le mécanisme de formation de ces cristaux agglomérés. Globalement, la synthèse en espaces confinés présente ce problème récurrent qu'il semble difficile d'éviter.

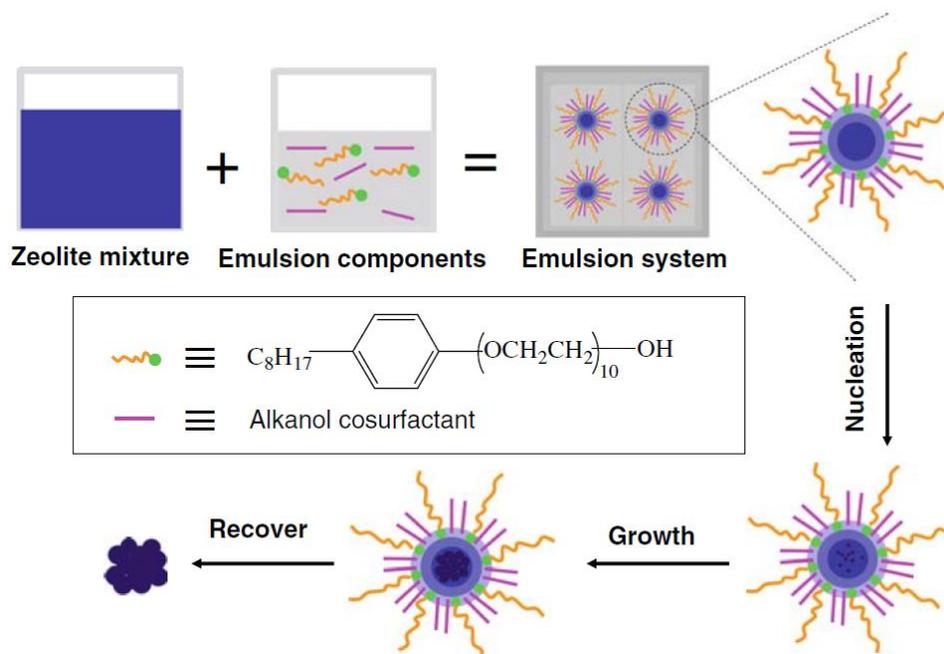


Fig.19: Mécanisme de synthèse de nanocristaux agglomérés en microémulsion inverse. Le tensioactif utilisé est l'OP-10 (poly(éthoxy)hexylphénol)¹⁸⁸

I.4.b.4 Synthèse à partir de précurseurs lamellaires

Bien que n'étant pas des matériaux purement nanométriques, la communauté scientifique porte un intérêt croissant pour les matériaux zéolithiques "bidimensionnels", c'est-à-dire dont une des dimensions est limitée à 2-3 nm (soit 1 à 2 mailles cristallographiques). Ces matériaux, reportés dans le **Tableau 10**, sont obtenus à partir de précurseurs lamellaires cristallisés. À la manière des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 obtenus par l'équipe de Ryoo,⁸⁴ ces matériaux zéolithiques "bidimensionnels" possèdent des propriétés catalytiques supérieures aux zéotypes "tridimensionnels" de même structure.¹⁸⁹⁻¹⁹⁰

À ce jour, les précurseurs lamellaires cristallisés de 10 structures zéolithiques ont été identifiés. Ces zéolithes possèdent toutes un système poreux mono- ou bidimensionnel. Récemment, Roth *et al.* ont mis en évidence la transformation post-synthèse d'un zéotype germanosilicate de type structural UTL en un précurseur lamellaire, l'IPC-1P, par la rupture des liaisons T-O-T formant les SBU d4R en conditions hydrothermales et en présence d'acide. Après calcination de ce précurseur, le matériau IPC-1 est obtenu.¹⁹¹ Un des défis actuels est de parvenir à obtenir les précurseurs lamellaires de zéolithes à fort intérêt en catalyse hétérogène, telles que les zéolithes Y, ZSM-5 et β .

Tab.10 : Matériaux zéolithiques synthétisés à partir de précurseurs lamellaires¹⁹²

Précurseur lamellaire	Zéotype 3D obtenu après calcination	Matériau 2D stabilisé par des piliers de silice	Précurseur stabilisé par silylation	Produit de délamination
MCM-22P	MCM-22 (MWW)	MCM-36	IEZ-MWW	ITQ-2 MCM-56
PREFER PLS-3	Ferrierite (FER)	ITQ-36	IEZ-FER	ITQ-6
MCM-65, -47 PLS-1, -4	CDS-1 (CDO)		IEZ-CDO	
EU-19	EU-20b (CAS) maj. NU-6(2) (NSI) min.			
NU-6(1)	NU-6(2) (NSI)	MCM-39		ITQ-18
RUB-18, -51 HLS	RUB-24 (RWR)			
RUB-15	Sodalite (SOD)			
RUB-39	RUB-41 (RRO)			
PreAFO	AlPO-41 (AFO)			

Historiquement, le premier précurseur lamellaire découvert est également le plus prolifique à l'heure actuelle : il s'agit de la MCM-22P.¹⁹³⁻¹⁹⁴ La **Figure 20** représente les différents matériaux obtenus à partir de ce précurseur, en fonction du traitement post-synthèse. Immédiatement à sa suite le matériau PREFER sera découvert en milieu fluoré, au sein du LMPC de Mulhouse.¹⁹⁵⁻¹⁹⁶ Leur calcination mène, respectivement, à l'obtention des zéolithes de type structural **MWW** et **FER** par simple condensation des groupements silanols de surface. Une contraction de l'ordre de 2 Å est alors constatée, correspondant à la disparition de l'espace interlamellaire.^{194,196} Mais il est également possible de préserver leur morphologie ainsi que leur taille par le biais de trois traitements différents. (1) Le premier consiste, après une première étape d'écartement généralement réalisée au moyen de tensioactifs, à incorporer des piliers de silice entre les feuillets du précurseur, au moyen d'une source de silice réactive. Après calcination, le matériau possède un espace interfeuillets expansé et est stable thermiquement (voir **Fig.20**, MCM-36). (2) Le deuxième, appelé délamination, consiste à briser l'ordre lamellaire des nanofeuillets par le biais d'une irradiation ultrasonore, avant calcination. Les connexions entre les feuillets sont alors rompues (voir **Fig.20**, ITQ-2). (3) Le dernier traitement est une silylation des précurseurs, les stabilisant en l'état. La distance interlamellaire et l'espace interfeuillets sont préservés (voir **Fig.20**, IEZ-MWW).

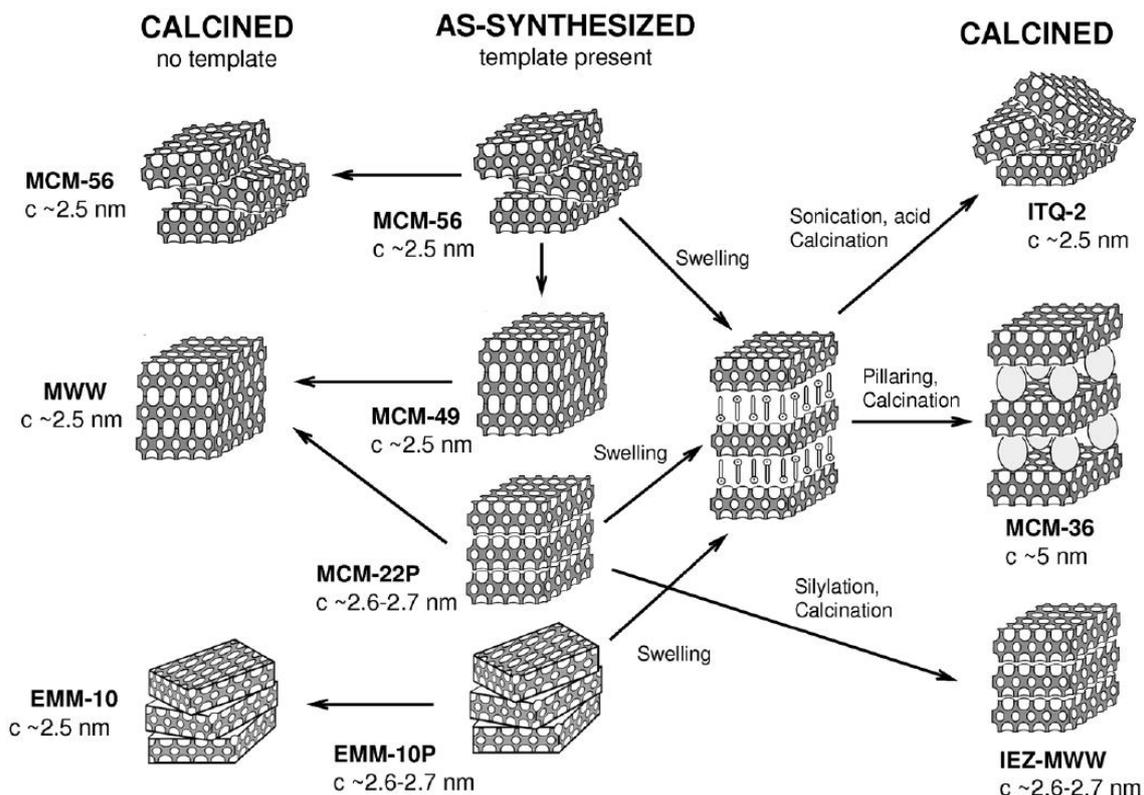


Fig.20: La MCM-22P, précurseur à de nombreux matériaux selon le traitement post-synthèse suivi. *c* désigne la distance interlamellaire¹⁸⁹

Les différentes méthodes usuelles d'obtention des nanozéolithes ayant été présentées, ainsi que leurs avantages et limitations, une deuxième partie est consacrée à l'utilisation de composés organiques comme inhibiteurs de croissance afin d'obtenir des particules de taille nanométrique.

I.4.c Les composés organiques inhibiteurs de croissance

I.4.c.1 Composés organiques et particules minérales

L'utilisation de composés organiques dans le but d'obtenir des particules minérales de morphologie, taille, polymorphisme ou agglomération contrôlées connaît un fort essor, mais reste une science délicate à appréhender. La modélisation moléculaire permet néanmoins d'anticiper leur action (interactions avec des éléments de la charpente, adsorption sur des faces cristallographiques préférentielles...) avec une certaine précision.¹⁹⁷⁻¹⁹⁸

I.4.c.1.i Les alcools et acides carboxyliques

Ces composés organiques sont parmi les plus utilisés pour le contrôle de la morphologie et du polymorphisme de différents minéraux. Ils s'adsorbent préférentiellement sur certaines faces des particules en formation avec lesquelles ils possèdent la plus forte affinité, inhibant leur croissance au profit des autres faces (orientation préférentielle). La **Figure 21** illustre ce principe. Ainsi, les acides maléique et citrique dirigent la formation de cristaux d'aragonite (CaCO_3) de morphologie "haltère",¹⁹⁹ alors que les alcools tels que

l'éthanol ou l'isopropanol empêchent l'agglomération de cristaux de vatérite (CaCO_3), et donc la formation de calcite.²⁰⁰ Différents polyalcools, tels que le xylitol et le sorbitol, ainsi que différents polyacides carboxyliques, tels que l'acide oxalique ou l'acide tartarique, bloquent l'agglomération de cristaux de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), résultant en l'obtention de cristaux isolés.²⁰¹

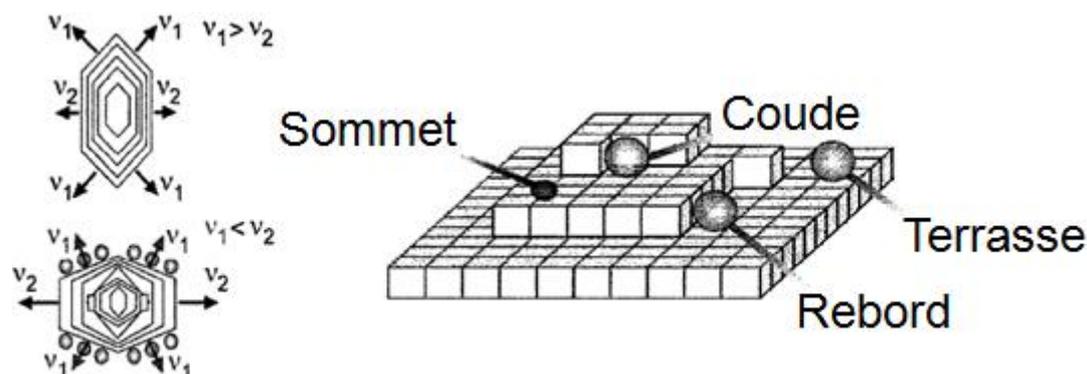


Fig.21 : Influence des composés organiques sur la morphologie et la taille des cristaux formés, selon le site d'adsorption préférentiel des composés²⁰² v_x ($x=1, 2$) représente les cinétiques de croissance des cristaux selon deux directions

Dans certains cas, ces composés organiques peuvent également inhiber la taille des particules formées. Le **Tableau 11** résume les résultats de la littérature. Il ne semble pas aisé de dégager une tendance précise, des distributions de taille très variables pouvant être obtenues par l'utilisation d'un même additif sur des particules minérales différentes. Le raisonnement semble ainsi se construire au cas par cas, ce qui renforce l'intérêt de la modélisation moléculaire couplée à une stratégie d'expérimentation à haut-débit. Une quantité importante de composés organiques est nécessaire dans la majorité des cas.

Tab.11: Nanoparticules synthétisées en présence d'alcools et d'acides carboxyliques inhibiteurs de croissance

Particule formée	Additif organique	Stœchiométrie des composés	Étendue de la distribution de taille des particules (nm)	Réf.
TiO_2	Alcool benzylique (BzOH)	42 BzOH : 1 TiCl_4	4,1 ⁽¹⁾	203
TiO_2	Acide oléïque (C_{17}COOH)	6 C_{17}COOH : 1 $\text{Ti}(\text{iPr})_4$	3-6	204
WO_3	Alcool benzylique (BzOH)	191 BzOH : 1 WCl_6	30-100	205
V_2O_5	Alcool benzylique (BzOH)	37 BzOH : 1 VOCl_3	25-50 et 150-250	205
CaCO_3	Alcool poly-vinyle (PVA)	1 PVA : 350 CaCl_2	20-50	206

⁽¹⁾ Seule la taille moyenne est indiquée.

I.4.c.1.ii Les copolymères à double blocs hydrophiles

Depuis quelques années, des copolymères diblocs hydrophiles (Double-Hydrophilic Bloc Copolymers, DHBC) sont utilisés en tant qu'agents de contrôle de taille et de morphologie, sous l'impulsion des travaux de Cölfen.²⁰⁷ Ces copolymères sont composés, comme leur nom l'indique, de deux blocs hydrophiles : un possédant une forte interaction électrostatique avec la surface des particules minérales en solution, et l'autre (sans affinité avec les particules étudiées) améliorant la solubilité du système dans le milieu aqueux. Leur masse molaire varie généralement entre 1.000 et 10.000 g/mol. Initialement dispersés dans le milieu, ces DHBC interagissent avec ces particules dès leur formation, inhibant leur croissance sans compromettre leur cristallisation. La **Figure 22** illustre leur comportement en synthèse.

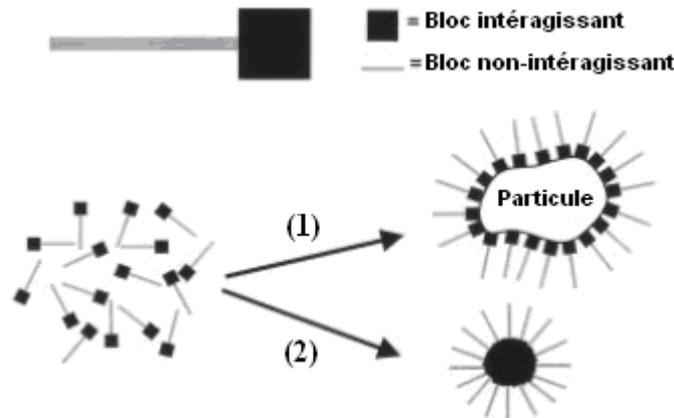


Fig.22: Mode d'interaction des DHBC envers une particule en formation. (1) Les copolymères ont un comportement amphiphile induit par la présence de particules, formant une superstructure, (2) la variation de certains paramètres du milieu réactionnel peut augmenter l'hydrophobie d'un bloc²⁰⁷

D'après le **Tableau 12**, on constate que globalement de petites tailles de particules minérales sont obtenues de manière contrôlée. Une faible quantité de copolymères introduite suffit à provoquer une inhibition de la croissance de ces particules, par rapport aux quantités stœchiométriques utilisées dans le cas des additifs organiques usuels, du fait des fortes interactions copolymère-cristal ainsi que de leur importante masse molaire. Malgré ces résultats prometteurs, à ce jour et à notre connaissance, aucun travail concernant leur utilisation dans le domaine de la synthèse de zéolithes n'a été reporté dans la littérature.

Tab.12 : Nanoparticules synthétisées en présence de DHBC inhibiteurs de croissance

Particule formée	DHBC ⁽¹⁾	Stoechiométrie des composés	pH	Étendue de la distribution de taille des particules (nm)	Réf.
CaCO ₃	PEO ₄₅ - <i>b</i> -PAA ₂₃	377 CaCl ₂ : 1 DHBC	7	66 ⁽²⁾	208
CaCO ₃	PEO ₁₇₀ - <i>b</i> -PMA ₁₈₀	180 CaCl ₂ : 1 DHBC	10	120 ⁽²⁾	209
ZnO	PEO ₆₈ - <i>b</i> -PMAA ₈	3333 Zn(NO ₃) ₂ : 1 DHBC	3	1.000-2.000	210
ZnO	PEO ₆₈ - <i>b</i> -PMAA ₈ -C ₁₂	585 Zn(NO ₃) ₃ : 1 DHBC	> 7	80-140	211
Pd	P2VP ₁₃₅ - <i>b</i> -PEO ₃₅₀	34 Na ₂ PdCl ₄ : 1 DHBC	5,14	1-1,5 et 4	212
Pd	P2VP ₄₁ - <i>b</i> -PEO ₂₀₅	10 Na ₂ PdCl ₄ : 1 DHBC	5,14	2 ⁽²⁾	212
Au	P2VP ₁₃₅ - <i>b</i> -PEO ₃₅₀	34 HAuCl ₄ : 1 DHBC	3,1	1-5,5	212
Au	P2VP ₄₁ - <i>b</i> -PEO ₂₀₅	10 HAuCl ₄ : 1 DHBC	3,1	0,8-1,3 et 3,5-4	212
TiO ₂	POEM- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -POEM	266 Ti(iPr) ₄ : 1 DHBC	2	30-40	213
Al(OH) ₃	PAA ₁₉₀₀ - <i>b</i> -PHEA ₈₂₀₀	8200 Al(NO ₃) ₃ : 1 DHBC	5,5	8 ⁽²⁾	214
La(OH) ₃	PAA ₁₀₀₀ - <i>b</i> -PAM ₁₀₀₀₀	5000 La(NO ₃) ₃ : 1 DHBC	5,5	8 ⁽²⁾	214
Fe ₂ O ₃	PEO ₄₅ - <i>b</i> -PAA ₇₀	140 FeCl ₂ , 2 FeCl ₃ : 1 DHBC	> 7	127 ⁽²⁾	215

Les synthèses se déroulent à température ambiante, mis à part pour ZnO (90°C) et Fe₂O₃ (80°C).

⁽¹⁾ PEO : poly(oxyde d'éthylène) ; PMAA : poly(acide méthacrylique) ; PAA : poly(acide acrylique) ; PS : poly(styrène) ; POEM : poly(oxyéthylène méthacrylate) ; P2VP : poly(2-vinylpyridine) ; PAM : poly(acrylamide) ; PHEA : (poly(hydroxyéthylacrylate)).

⁽²⁾ Seule la taille moyenne est indiquée.

I.4.c.1.iii Les acides aminés

Les acides aminés, constituants primaires des protéines, sont des composés organiques comportant deux groupements fonctionnels différents : un groupement carboxyle (-COOH) et un groupement amine (-NH₂). Il en existe 22 différents, dont 19 qui ne contiennent que du carbone, de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène. Leur application en tant qu'agents de contrôle de taille en synthèse inorganique suit les travaux de Davis *et al.*²¹⁶ et de Yokoi *et al.*²¹⁷ À un mois d'écart, ces deux équipes ont rapporté la synthèse de nanoparticules de silice d'un diamètre inférieur à 10 nm en milieu basique. Le contrôle de la taille est assuré par des acides aminés, en particulier par la L-lysine et la L-arginine représentées sur la **Figure 23**.

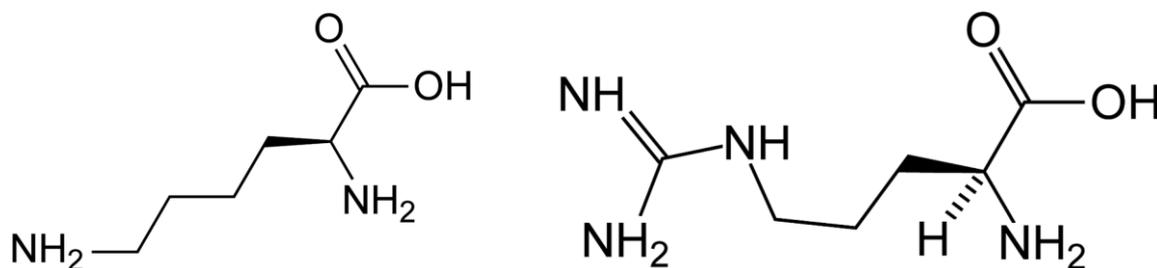


Fig.23 : Représentations de la L-lysine (gauche) et de la L-arginine (droite)

Ces deux acides aminés, les plus basiques parmi les 22 existants et les deux seuls possédant deux groupements amine, accélèrent l'hydrolyse de la source de silice (tétraéthoxysilane) et interagissent avec la surface des particules de silice formées, ainsi qu'avec l'acide silicique en solution.²¹⁸ La L-histidine, également basique, mène à la formation de particules de silice agglomérées, tout comme la L-alanine et la L-leucine, acides aminés neutres, en présence d'ammoniaque. Yokoi *et al.* avancent que la présence des deux groupements amine est nécessaire afin qu'une interaction électrostatique forte prenne place entre les groupements $-\text{NH}_3^+$ (amine protonée) des acides aminés et les groupements silanols déprotonés à la surface des particules.²¹⁹

I.4.c.2 Dans le domaine des zéolithes

En synthèse de zéolithes, les composés organiques sont majoritairement utilisés afin de contrôler la structure zéolithique formée (effet structurant). Dans de plus rares cas, les composés organiques sont ajoutés dans le gel de synthèse d'une zéolithe afin de contrôler la morphologie ou la taille des cristaux formés, voire de bloquer leur formation. Notamment, Casci *et coll.* reportent l'utilisation du cation hexaméthonium en faible concentration afin d'inhiber la formation de la zéolithe ZSM-5 (**MFI**).⁶⁸ Différents colorants organiques, tels que l'acriflavine ou le cristal violet, peuvent également être utilisés afin de bloquer par adsorption sélective la cristallisation d'une phase cristalline particulière au sein d'un mélange de zéolithes A (**LTA**), P (**GIS**), X et Y (**FAU**).²²⁰

I.4.c.2.i Les alcools et diols

Contrairement aux particules métalliques et oxydes, l'utilisation d'alcools ou de diols en synthèse de zéolithes résulte en l'obtention de cristaux isolés à haut rapport molaire Si/Al. Ainsi, la présence de benzène-1,2-diol (catéchol) conduit à l'obtention de cristaux de zéolithe Si-1 (**MFI**),²²¹ et l'utilisation du 1-butanol à des cristaux de mordénite (**MOR**)²²² et de zéolithe thêta-1 (**TON**).²²³ Grâce à la RMN du silicium (^{29}Si) en milieu solide, Shao *et al.* ont montré que ces composés organiques se complexaient avec le silicium en solution, diminuant ainsi le nombre de nucléi formés et favorisant par conséquent l'obtention de ces cristaux isolés.²²¹ Dans le cadre de ce travail de thèse l'effet inverse est souhaité : de ce fait, cette catégorie de composés ne sera pas retenue par la suite.

I.4.c.2.ii Les acides aminés

Au cours de travaux précédents, différentes équipes se sont attachées à étudier l'adsorption et l'échange d'ions de ces acides aminés au sein de structures zéolithiques. Parmi ces acides aminés, la L-arginine et la L-lysine démontrent la plus forte affinité avec les charpentes zéolithiques de type structural **FAU**, indifféremment du rapport Si/Al.²²⁴⁻²²⁵ Récemment, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis de mettre en évidence la complexité des interactions entre les acides aminés et les zéolithes.²²⁶

Ces observations laissent présager un possible effet inhibiteur de croissance, par adsorption forte à la surface des cristaux en formation. Ainsi, la L-lysine a récemment été utilisée afin de contrôler finement la taille de cristaux de silicalite-1 (MFI) entre 50 et 100 nm, selon sa teneur molaire dans le milieu réactionnel.²²⁷ Dans le cas de systèmes aluminosiliciques, son potentiel inhibiteur de croissance a été évalué pour la première fois au cours de ce travail de thèse. Les résultats sont présentés au cours du chapitre III.

I.4.c.2.iii Les polycations

Lors de travaux concernant l'utilisation de polycations de type chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMA) dans un gel de synthèse de zéolithe X (FAU), Liu *et al.* ont observé la création d'une mésoporosité, de diamètre compris entre 3 et 6 nm, à la surface des cristaux (voir sur la **Figure 24**). Ils formulent l'hypothèse que la formation de la zéolithe passe par un intermédiaire composé d'espèces d'élément de charpente T et de polycations. Une fois la cristallisation initiée, les cristaux nanométriques de zéolithe X vont se former puis s'agréger, emprisonnant les polycations au sein des cristaux de symétrie cubique.

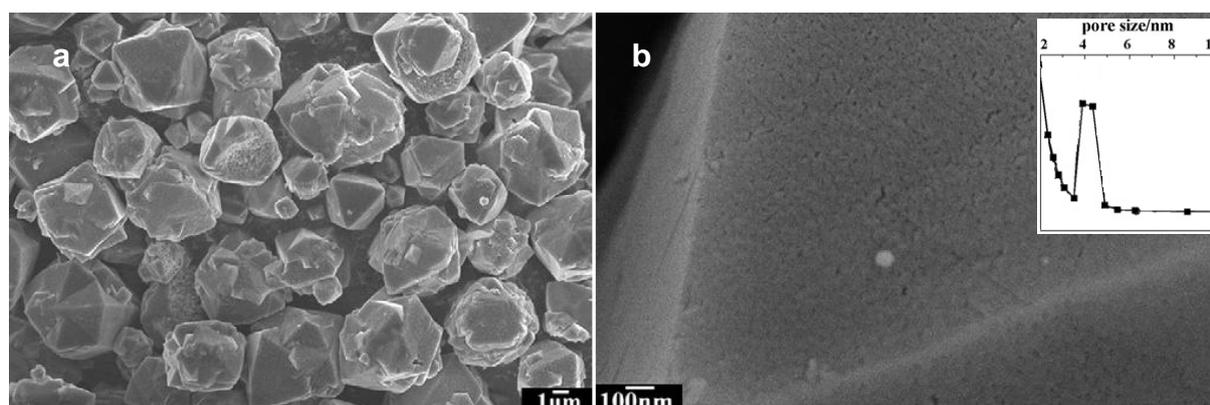


Fig.24: Images de MEB des cristaux de zéolithe X (FAU) à faible grossissement (a) et de la surface d'un cristal à fort grossissement (b). La distribution de taille des pores, mesurée par la méthode BJH, est indiquée en insert²²⁸

Malgré ces résultats intéressants, quelques zones d'ombre subsistent : tout d'abord, seule la preuve d'une mésoporosité de surface est apportée. Or, le cristal devrait être complètement mésoporeux. De plus, aucune des caractérisations présentées ne permet de conclure quant à la présence de cristaux zéolithiques nanométriques agrégés. Ces polycations seront explorés plus en détail au cours de ce travail de thèse, de manière à avancer dans la compréhension de ce système. Les résultats sont présentés au cours du chapitre III.

I.4.c.2.iv Les tensioactifs de type organosilane

À la manière de la diminution de la taille des cristaux, la génération d'une mésoporosité intracristalline contrôlée permet d'améliorer les propriétés catalytiques des zéolithes. Ainsi, l'équipe de Ryoo a initié une nouvelle voie de synthèse de zéolithes micro- et mésoporeuses en présence de tensioactifs de type organosilane. Notamment, le chlorure de 3-

(triméthoxysilyl)propylhexadécylammonium (TPHAC) a été utilisé afin de synthétiser des zéolithes de type structural MFI, LTA et SOD.²²⁹⁻²³¹ La fonction triméthoxysilyl du composé TPHAC interagit fortement avec la charpente minérale des cristaux en formation, pendant que sa chaîne hydrophobe associée entraîne la micellisation des composés. Après des étapes de lavage au méthanol et de calcination, les micelles piégées au sein des matériaux libèrent la mésoporosité. Le matériau ainsi obtenu est composé de cristaux de zéolithes interpénétrés par un réseau de mésopores tridimensionnel et désordonné. Une représentation schématique de la génération de cette mésoporosité ainsi que des images de MEB sont présentées sur la **Figure 25**.

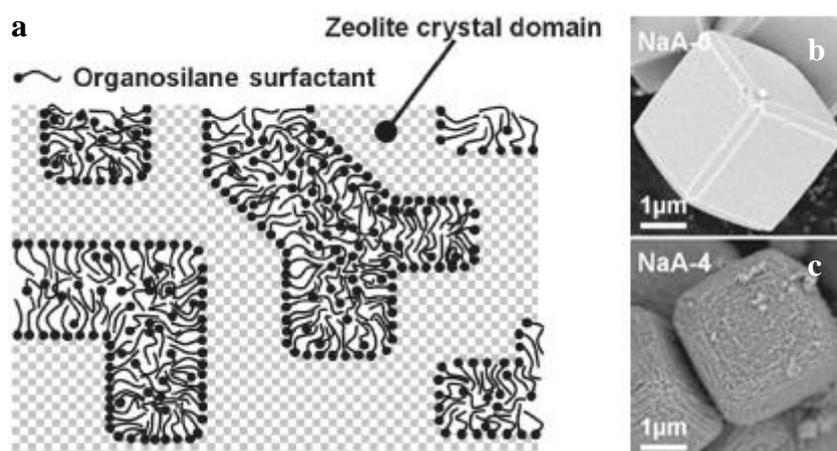


Fig.25: Représentation schématique de la génération de la mésoporosité intracrystalline en présence d'un organosilane (a) et images de MEB de cristaux de zéolithe NaA synthétisés sans composé organique (b) et en présence de l'organosilane TPHAC (c)²³⁰

Très récemment, cette approche a été appliquée par Inayat *et al.* pour la synthèse d'une zéolithe X micro- et mésoporeuse, en présence du même organosilane TPHAC.²³² Il en résulte la formation de particules sphériques d'un diamètre de 9 μm , composées de nanofeuillets de zéolithe X d'une épaisseur inférieure à 100 nm. L'alternance de ces nanofeuillets définit une mésoporosité intercrystalline d'un diamètre approximativement égal à 7 nm. Il convient cependant de noter que cette approche ne semble applicable que dans le cas de zéolithes à faible rapport Si/Al, convenant mieux aux applications d'adsorption et de séparation qu'à la catalyse hétérogène. Ainsi, elle ne sera pas retenue dans le cadre de ce travail de thèse.

I.4.c.2.v Les composés inhibiteurs de croissance

À l'opposé des alcools et acides carboxyliques, certains composés organiques ont d'ores et déjà démontré un effet positif sur l'inhibition de taille des cristaux de zéolithes synthétisés en leur présence. Le **Tableau 13** établit une liste des résultats reportés dans la littérature.

Dans le cas des synthèses en solution claire, le cation tétraméthylammonium est communément utilisé afin de diriger la formation de la zéolithe Y. Outre cet effet structurant, l'ajout d'une source additionnelle de cations tétraméthylammonium permet de promouvoir la

nucléation dans le milieu réactionnel, ainsi que de stabiliser la taille des nanocristaux formés en empêchant leur agglomération.²³³ Un effet similaire est observé en présence de différents polymères, tels que le poly(éthylène glycol), et tensioactifs, tels que le bromure de cétyltriméthylammonium. Leur présence dans le milieu réactionnel promeut l'étape de nucléation vis-à-vis de l'étape de croissance.²³⁴ De plus, ces composés empêchent les nanocristaux de s'agréger en s'adsorbant à leur surface, inhibant toute croissance secondaire ou phénomène de surcroissance.²³⁵ De même, les colorants basiques tels que le bleu de méthylène sont connus pour s'adsorber fortement à la surface de zéolithes telles que la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) : cette propriété est supposée inhiber partiellement la croissance des cristaux en formation.²³⁷

Tab.13 : Zéolithes synthétisées en présence de composés organiques inhibiteurs de croissance

Zéolithe (type structural)	Composé organique ⁽¹⁾	Composition molaire du gel de départ ⁽²⁾	T (°C) ⁽³⁾	Durée (jours) ⁽³⁾	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm) (standard)	Réf.
NaY (FAU)	TMABr	Al ₂ O ₃ :4,35 SiO ₂ :2,4 (TMA) ₂ O (2OH ⁻):1,2 (TMA) ₂ O (2Br ⁻): 0,048 Na ₂ O:249 H ₂ O	100	9	37 ⁽⁴⁾ (120)	233
NaA (LTA)	SDS	2 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :4,5 Na ₂ O: 170 H ₂ O:3,5 SDS	90	0,14	300-2800 (200-3400)	234
NaA (LTA)	CAB	2 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :4,5 Na ₂ O: 170 H ₂ O:1 CAB	90	0,14	600-2200 (200-3400)	234
NaA (LTA)	P40	2 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :4,5 Na ₂ O: 170 H ₂ O:3,5 P40	90	0,14	200-1750 (200-3400)	234
NaA (LTA)	PEG-1500	2 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :4,5 Na ₂ O: 170 H ₂ O:31,5 PEG-1500	90	0,14	300-1400 (200-3400)	234
SAPO-34 (CHA)	PEG-600	Al ₂ O ₃ :H ₃ PO ₄ :0,3 SiO ₂ :TEAOH: 1,6 DPA:77 H ₂ O:0,2 PEG-600	220	1	700 ⁽⁴⁾ (1400)	235
SAPO-34 (CHA)	Brij-35	Al ₂ O ₃ :H ₃ PO ₄ :0,3 SiO ₂ :TEAOH: 1,6 DPA:77 H ₂ O:0,037 Brij-35	220	1	600 ⁽⁴⁾ (1400)	235
SAPO-34 (CHA)	BM	Al ₂ O ₃ :H ₃ PO ₄ :0,3 SiO ₂ :TEAOH: 1,6 DPA:77 H ₂ O:0,2 BM	220	1	600 ⁽⁴⁾ (1400)	235
Si-1 (MFI)	Spermine	40 SiO ₂ :40 TPAOH:9420 H ₂ O: 160 EtOH:0,012 Spermine	160	2,7	21.000x5.200x0,7 ⁽⁵⁾ (24.000x6.800x1,3)	202
Si-1 (MFI)	L-lysine	40 SiO ₂ :40 TPAOH:9420 H ₂ O: 160 EtOH:0,012 L-lysine	160	2,7	31.000x9.200x3,0 ⁽⁵⁾ (24.000x6.800x1,3)	202
Si-1 (MFI)	BM	TPAOH:3 SiO ₂ :52,4 H ₂ O: 25,1 EtOH:3,5.10 ⁻⁸ BM	60-100	1-1,5	62 ⁽⁴⁾ (78)	236

⁽¹⁾ TMABr = bromure de tétraméthylammonium ; SDS = laurylsulfate de sodium ; CAB = bromure de cétyltriméthylammonium ; P40 = octylphénoxypropylpolyéthoxyéthanol ; PEG-x = poly(éthylène glycol), x g/mol ; Brij-35 = poly(oxyéthylène glycol) dodécyl éther ; BM = bleu de méthylène.

⁽²⁾ TPAOH = hydroxyde de tétraéthylammonium ; DPA = dipropylamine ; TPAOH = hydroxyde de tétrapropylammonium ; EtOH = éthanol.

⁽³⁾ T est la température de synthèse hydrothermale. Dans le cas d'une synthèse hydrothermale en deux étapes, les deux températures et durées utilisées sont indiquées.

⁽⁴⁾ Seule la taille moyenne est indiquée.

⁽⁵⁾ Les résultats sont présentés sous la forme longueur x largeur x épaisseur.

Très récemment, un brevet concernant la synthèse de zéolithes de type structuraux **MFI**, **AEL** et **MOR** en présence d'une large bibliothèque de composés organiques appelés "modificateurs de croissance" a été publié.²⁰² L'inhibition de taille la plus importante est obtenue en présence d'un composé à base azotée linéaire, la spermine. L'épaisseur des cristaux de zéolithe silicalite-1 obtenus, de morphologie prismatique, est divisée par deux. Une diminution sensible de la longueur et de la largeur des cristaux est également perceptible. Cependant, ces cristaux restent de dimensions micrométriques. Il convient de noter que, contrairement à l'étude présentée précédemment, l'utilisation de l'acide aminé L-lysine a conduit à une augmentation des dimensions de ces mêmes cristaux de zéolithe silicalite-1. Son action semble ainsi dépendre des conditions de synthèse utilisées.

Globalement, ces différents composés organiques permettent de réduire la taille des cristaux formés d'un facteur maximal de 3. Il reste ainsi très difficile de descendre sous les 100 nanomètres, comme dans le cas des différentes méthodes de synthèse de nanocristaux zéolithiques (voir **I.4.b**). Dans le cadre de ce travail de thèse, une méthodologie d'expérimentation à haut-débit a été développée afin d'évaluer le potentiel d'inhibition de croissance de différentes familles de composés organiques azotés dans le gel de synthèse d'une zéolithe de type structural **FAU**. Ces travaux seront présentés au cours du chapitre III.

I.4.c.3 Cas particulier : les composés bifonctionnels

Généralement, les agents structurants sont des molécules organiques dont la conception s'articule autour d'un atome d'azote et pouvant former jusqu'à quatre liaisons. Des travaux de Jansen,²³⁸ repris ensuite par Beck et Davis,²³⁹ puis Lee *et al.*,²⁴⁰⁻²⁴¹ ont cependant démontré qu'il est possible d'utiliser des composés organiques polycationiques afin de structurer diverses zéolithes possédant des canaux linéaires, dont la zéolithe ZSM-5 (**MFI**). Les fonctions structurantes, de la forme di- ou tri(tétraalkylammonium), sont reliées par un espaceur hydrogénéocarboné linéaire dont la longueur correspond exactement à la distance entre deux sites occupés par l'agent structurant conventionnel. Un schéma est proposé sur la **Figure 26**.

Une forte adéquation est obtenue entre les résultats expérimentaux et la simulation, faisant de la modélisation moléculaire un outil prédictif dans le cas de l'utilisation de polycations en tant qu'agents structurants.²⁴¹ Le nombre de fonctions structurantes possède un impact fort sur la morphologie ainsi que sur la taille finale des cristaux obtenus. Initialement, des particules sphériques de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) d'un diamètre d'environ 250 nm sont obtenues en présence du cation tétrapropylammonium. L'utilisation du composé tri(tétrapropylammonium), incluant deux espaceurs à 6 atomes de carbone, permet d'obtenir des aiguilles d'une largeur inférieure à 25 nm.²³⁹

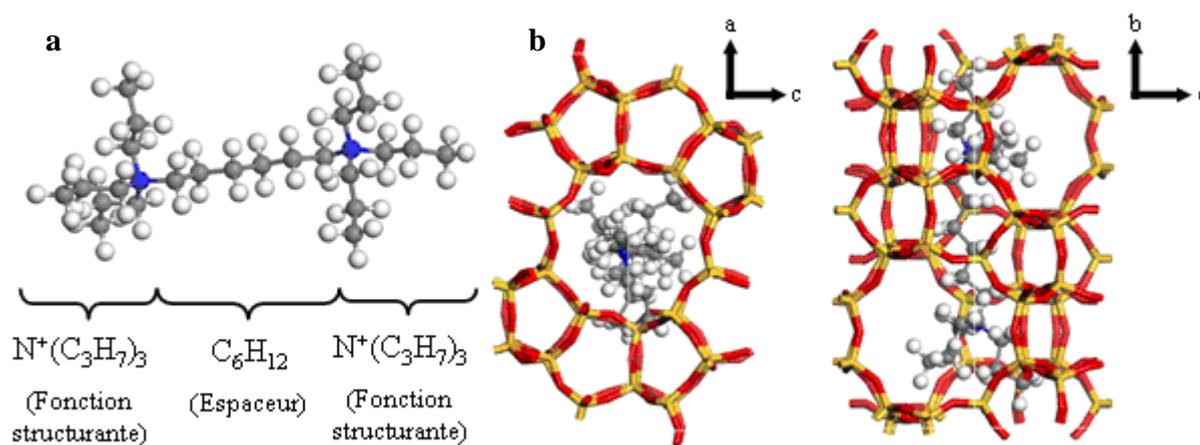


Fig.26: Représentation du di(triisopropylammonium) comportant un espaceur à 6 atomes de carbone (a). L'espaceur permet aux fonctions structurantes d'occuper les sites de structuration au sein de la zéolithe de type structural **MFI** (b)

Forte de ces observations, l'équipe de Ryoo a réalisé plusieurs composés bifonctionnels appliqués à la synthèse de zéolithes. Ceux-ci sont composés d'au moins deux fonctions structurantes reliées entre elles par des espaceurs, ainsi que d'une chaîne hydrogénéocarbonée comportant entre 10 et 30 atomes de carbone, aux propriétés hydrophobes. Ils sont ainsi parvenus à synthétiser des nanofeuillets zéolithiques de types structuraux **MFI**, ***BEA** et **MTW**, dont l'épaisseur est contrôlée par le nombre de fonctions structurantes du composé bifonctionnel.^{84,242-243} En particulier, Varoon *et al.* ont démontré que le composé $C_{22}-N^+(C_1)_2-C_6-N^+(C_1)_2-C_6$ permet d'obtenir des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) d'une épaisseur de 3 nm selon l'axe cristallographique *b*.²⁴⁴ Cette morphologie spécifique est induite par l'organisation à l'échelle supramoléculaire des composés bifonctionnels, la chaîne alkyle hydrophobe (C_{22} -) entraînant la micellisation du système réactionnel et bloquant ainsi toute croissance selon l'axe *b*, comme l'illustre la **Figure 27.a**. Il en résulte un matériau de morphologie rose des sables (voir **Figure 27.b**), dont l'épaisseur des lamelles est composée d'une alternance de nanofeuillets zéolithiques et de couches micellaires (voir **Figure 27.c**).⁸⁴ Comme dans le cas des précurseurs lamellaires, il est possible de délaminer ces matériaux,²⁴⁵ ou d'incorporer des piliers de silice entre les nanofeuillets,²⁴⁶ permettant d'exalter ses caractéristiques texturales. Les propriétés catalytiques résultantes de ce nouveau matériau, présentées au cours de la partie I.4.a, sont nettement supérieures à une zéolithe ZSM-5 commerciale et synthétisée en présence du cation tétrapropylammonium.

L'utilisation de ces matériaux à grande échelle se heurte néanmoins à la complexité des composés bifonctionnels utilisés. À l'heure actuelle, seuls trois types structuraux ont été obtenus par cette nouvelle voie de synthèse (**MFI**, ***BEA** et **MTW**). Cette approche, prometteuse, a été couplée à l'utilisation d'outils de modélisation moléculaire au cours de ce travail de thèse, afin d'élaborer de nouveaux composés bifonctionnels favorables à la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (**MFI**), EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**). Les résultats de ces travaux sont présentés au cours des chapitres IV et V. Le principe de la modélisation moléculaire est présenté ci-après.

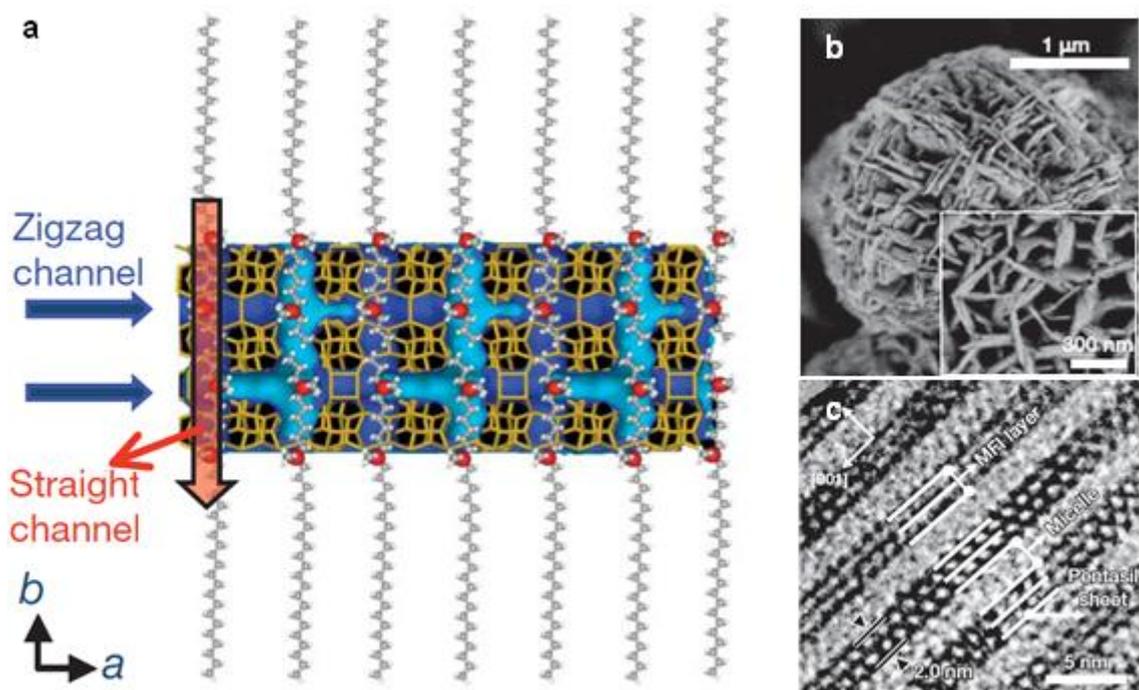


Fig.27: Vue d'un nanofeuillet de zéolithe ZSM-5 (MFI) structuré par le composé $C_{22}-N^+(C_1)_2-C_6-N^+(C_1)_2-C_6$ (rouge:azote) selon le plan (a b) (a) image de MEB de la morphologie rose des sable du matériau (b) et image de MET de l'alternance de nanofeuillets et de couches micellaires (c)⁸⁴

I.5 Vers la rationalisation de la sélection d'agents structurants par modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est une technique en plein essor concernant l'étude et la synthèse des zéolithes. En particulier, une approche stérique est fréquemment utilisée en modélisation moléculaire afin de déterminer de nouvelles charpentes zéolithiques ainsi que pour concevoir de nouveaux agents structurants pour la préparation de structures zéolithiques connues. Cette approche fait intervenir des techniques de mécanique et de dynamique moléculaire, de minimisation d'énergie ainsi que des techniques probabilistiques de type Monte Carlo.²⁴⁷⁻²⁴⁹

I.5.a Obtention de nouvelles charpentes zéolithiques

Avant même le développement des logiciels de modélisation moléculaire modernes, diverses structures avaient été prédites par l'incorporation d'unités de construction secondaires au sein de structures connues.²⁵⁰⁻²⁵¹ C'est le cas des zéolithes SSZ-31 (*STO) et UTD-1 (DON), prédites à partir de la zéolithe ZSM-48 (*MRE) à laquelle sont ajoutées des SBU 4-4. La **Figure 28** illustre cette transformation, par σ expansion.

Yu et Xu ont initié le développement d'une méthode de génération de structures hypothétiques basée sur la définition à priori d'une porosité spécifique.²⁵² Dans un premier temps le système poreux est inscrit dans une maille élémentaire, puis les atomes formant la

charpente minérale sont placés hors de la porosité suivant une symétrie spécifique et des contraintes de distance. Enfin, par l'application d'un champ de force, la position des atomes est optimisée.

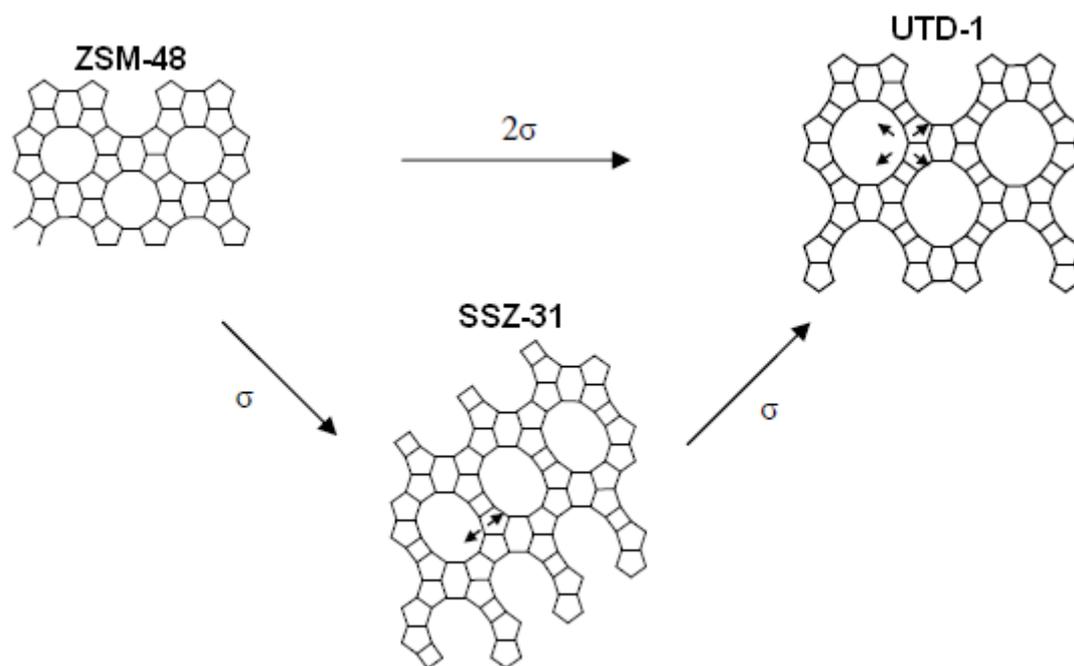


Fig.28: Transformation de la zéolithe ZSM-48 (**MRE*) en zéolithe SSZ-31 (**STO*) et UTD-1 (*DON*) par σ expansion²⁵¹

Une autre méthode utilisée pour la prédiction de nouvelles structures zéolithiques est la méthode AASBU (**A**utomated **A**ssembly of **S**econdary **B**uilding **U**nits).²⁵³⁻²⁵⁵ L'unité de construction de départ est le SBU 4-4 non fluoré. Lors des calculs, le nombre de SBU 4-4 par maille et le nombre maximal de connectivités pour obtenir uniquement des structures tridimensionnelles sont imposés dans plus de 20 groupes d'espace. En plus de structures déjà connues (**ACO**, **AFY**, **LTA**...) une dizaine de nouvelles charpentes zéolithiques de composition SiO_2 , AlPO_4 et GaPO_4 énergétiquement stables ont été proposées.

L'utilisation de la modélisation moléculaire reste néanmoins limitée par la complexité des mécanismes de synthèse des zéolithes : leurs modélisations nécessiteraient la prise en compte d'un très grand nombre de paramètres. C'est pourquoi, malgré plus de 5 millions de structures hypothétiques proposées,²⁵⁶ il n'est toujours pas possible de faire la relation entre la stabilité énergétique d'une structure et la faisabilité de sa synthèse.²⁵⁷

I.5.b Identification de nouveaux agents structurants pour une structure définie

La modélisation moléculaire peut également permettre, dans certains cas, de concevoir des agents structurants favorables à la formation d'une structure zéolithique définie. Cela a été le cas pour la zéolithe ZSM-18 (**MEI**), d'abord synthétisée par Ciric en utilisant le composé

organique **a** de la **Figure 29**.⁷³⁻⁷⁴ Son élimination de la charpente inorganique nécessite un traitement thermique à haute température, détériorant la structure zéolithique. Par la suite, Schmitt et Kennedy ont proposé les composés organiques **b** et **c** de la **Figure 29** pour former sélectivement la zéolithe ZSM-18 (**MEI**) en se basant uniquement sur la détermination des énergies d'interaction de type van der Waals entre la charpente et 20 espèces organiques potentiellement structurantes.²⁵⁸

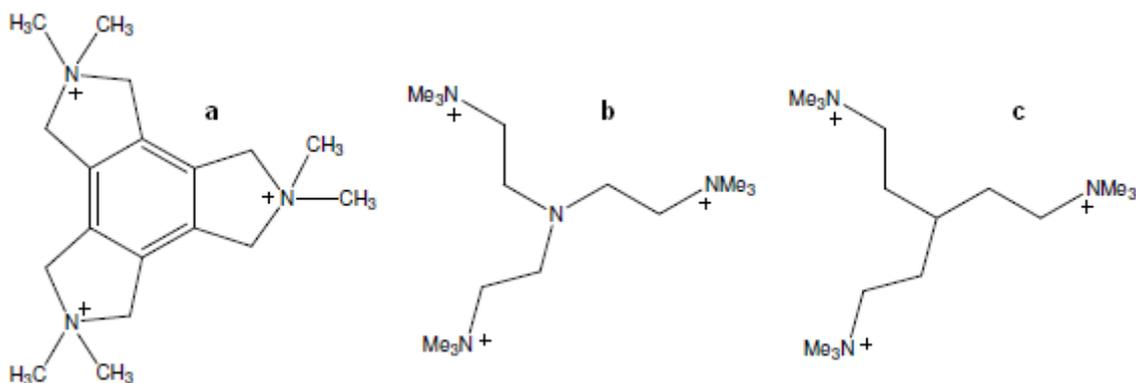


Fig.29: Agents structurants utilisés pour la synthèse de la zéolithe ZSM-18 (**MEI**)²⁵⁸

Le composé organique **b** permet de synthétiser la zéolithe ZSM-18 (**MEI**), avec néanmoins un taux de cristallisation inférieur à l'agent structurant **a**. Le composé **c** permet également de synthétiser cette zéolithe mais uniquement à la condition d'introduire des germes de cette zéolithe dans le mélange réactionnel. Les composés **b** et **c** sont donc des agents structurants qui présentent l'avantage de pouvoir être éliminés de la structure zéolithique à une température nettement inférieure, évitant la détérioration de la zéolithe.

En se basant sur des similitudes observées entre les structures **EUO** et **NES**, Casci *et al.* ont travaillé sur la détermination de nouveaux agents structurants pour la zéolithe NU-87 (**NES**).²⁵⁹ Différents agents structurants de la zéolithe EU-1 (**EUO**) ont ainsi été modélisés puis modifiés. Les énergies d'interaction avec la structure **NES** ont alors été déterminées par le biais d'une méthode semi-empirique basée sur l'utilisation d'un champ de force. Cette méthode a permis de concevoir un nouvel agent structurant favorable à la formation de la zéolithe NU-87 (**NES**), schématisé sur la **Figure 30**.

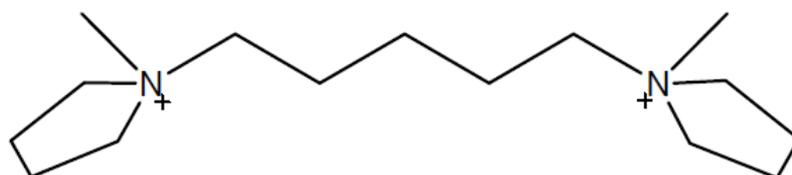


Fig.30: Agent structurant de la zéolithe NU-87 (**NES**) dérivé des agents structurants de la zéolithe EU-1 (**EUO**) et déterminé par modélisation moléculaire²⁵⁹

Le code ZEBEDDE (**ZE**olites **B**y **E**volutionary **D**e novo **D**Esign), développé par Lewis *et al.*, permet de proposer de nouveaux composés organiques potentiellement structurants pour une structure zéolithique donnée.²⁶⁰ En partant d'une espèce organique initiale et en lui ajoutant consécutivement de nouveaux fragments (typiquement des

groupements méthyles), le logiciel évalue l'interaction entre l'espèce organique ainsi formée et la charpente zéolithique souhaitée jusqu'à obtenir l'énergie d'interaction la plus favorable. Les meilleurs candidats posséderont une forte corrélation géométrique avec la porosité de la charpente minérale. Ce code a permis la synthèse de deux cobalt-aluminophosphates (CoAlPO) microporeux, les matériaux DAF-4 (**LEV**)²⁶¹ et DAF-5 (**CHA**).²⁶²

Récemment, Song *et al.* ont déterminé deux nouvelles espèces organiques, schématisées sur la **Figure 31**, pour la synthèse du zéotype aluminophosphate $\text{AlPO}_4\text{-21}$ (**AWO**).²⁶³ La méthode de calcul employée est basée sur le calcul d'énergies d'interaction non-liantes de type van der Waals ainsi que des liaisons hydrogènes. En revanche, les interactions électrostatiques ne sont pas prises en compte : les énergies de type dispersives semblent apporter une information suffisante pour la sélection de composés organiques.

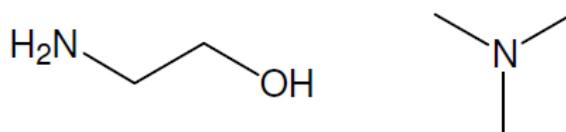


Fig.31: Agents structurants du zéotype $\text{AlPO}_4\text{-21}$ (**AWO**) déterminés par modélisation moléculaire²⁶³

Dans le cadre de notre étude, la modélisation moléculaire a été utilisée afin de concevoir de nouveaux composés organiques potentiellement structurants et texturants, afin de synthétiser des zéolithes ZSM-5 (**MFI**), EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) de taille nanométrique et de morphologie nanofeuillet. Ce travail de modélisation a été réalisé en utilisant des techniques d'optimisation géométrique et de calcul d'énergie par l'application du champ de force Universal. La méthodologie sera détaillée au cours du chapitre II.

I. Conclusion et objectifs

Les zéolithes suscitent un fort intérêt pour le domaine industriel du fait de leur porosité contrôlée, de leur acidité de Brønsted ainsi que de leur haute stabilité thermique. Ce même intérêt a conduit à la réalisation de nombreux travaux permettant une meilleure perception de ces matériaux et de leur synthèse. La compréhension des mécanismes réactionnels a été améliorée grâce au développement de nouvelles méthodes de caractérisation. De nombreux facteurs tels que la composition du mélange réactionnel, la température et la durée de synthèse, la présence d'agent structurant, le pH ou la nature des réactifs contrôlent la formation de la zéolithe finale. Ces découvertes ont contribué au développement de zéolithes possédant des propriétés améliorées et de nouvelles structures zéolithiques.

Un des enjeux majeurs en synthèse de zéolithes est d'obtenir des cristaux nanométriques, offrant des perspectives prometteuses dans la conception de nouveaux catalyseurs acides plus performants, notamment pour la conversion des coupes pétrolières dont le procédé d'hydrocraquage oriente ce travail de thèse. De par leur taille intrinsèque, ces

nanocristaux facilitent la diffusion des produits au sein de la porosité, évitant les réactions secondaires et améliorant l'accessibilité des sites acides.

Actuellement, les zéolithes de taille nanométrique sont obtenues à partir de solutions claires, de gels fortement alcalins ou par confinement. Il en résulte des problèmes d'agglomération entre les cristaux ou de très faibles rendements massiques dans le cas des zéolithes de type structural **FAU**. De plus, de larges distributions de taille sont observées dans le cas des synthèses réalisées à partir de gels fortement alcalins ou par confinement, et de fortes teneurs en agent structurant sont utilisées pour les solutions claires. Il apparaît ainsi essentiel de déterminer de nouvelles méthodes de synthèse, limitant la croissance des zéolithes tout en favorisant la nucléation.

À la suite de cette étude bibliographique deux voies de synthèse ont été identifiées, permettant d'inhiber potentiellement la croissance des cristaux de zéolithe au cours de la synthèse hydrothermale en-deçà de 100 nm. La première consiste en l'ajout dans le milieu réactionnel de différents composés organiques venant s'adsorber à la surface des cristaux en croissance. La bibliographie révèle que les interactions électrostatiques entre les charpentes aluminosilicates et les fonctions ammoniums quaternaires sont généralement fortes. Ceci est illustré par le cas des agents structurants. Ainsi, les différents composés organiques utilisés intègrent une base azotée. Au total, 18 composés organiques répartis en 6 catégories ont été sélectionnés et utilisés au cours de synthèses de zéolithes X et Y. Les résultats de cette étude sont présentés au cours du chapitre III. Une méthodologie d'expérimentation à haut-débit a été utilisée, afin d'explorer une large gamme de concentrations en parallèle et dans des conditions de synthèse identiques.

La deuxième voie identifiée fait suite aux travaux de l'équipe de Ryoo sur la synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Une pré-étude, présentée au cours du chapitre IV, s'est attachée à avancer dans la compréhension des interactions entre les composés bifonctionnels et la zéolithe. Divers composés de type mono- et diammoniums alkylés, de conception intermédiaire entre le cation tétrapropylammonium et le composé bifonctionnel de l'équipe de Ryoo, ont été élaborés avec l'aide de la modélisation moléculaire.

Une approche semblable a été développée en vue de synthétiser des nanofeuillets de zéolithes EMC-1 et EMC-2. Une méthodologie d'expérimentation à haut-débit couplée à la modélisation moléculaire s'est attachée à élaborer de nouveaux agents structurants dérivés d'aza-éther-couronnes et spécifiques pour ces deux zéolithes. Trois composés de type mono- et di(aza-éther-couronnes) alkylés ont alors été évalués en synthèse. Le chapitre V présente ces résultats.

Les deux voies de synthèse identifiées sont représentées schématiquement sur la **Figure 32**. Préalablement à la présentation des résultats, il convient d'introduire les méthodes expérimentales suivies ainsi que les techniques de caractérisations utilisées.

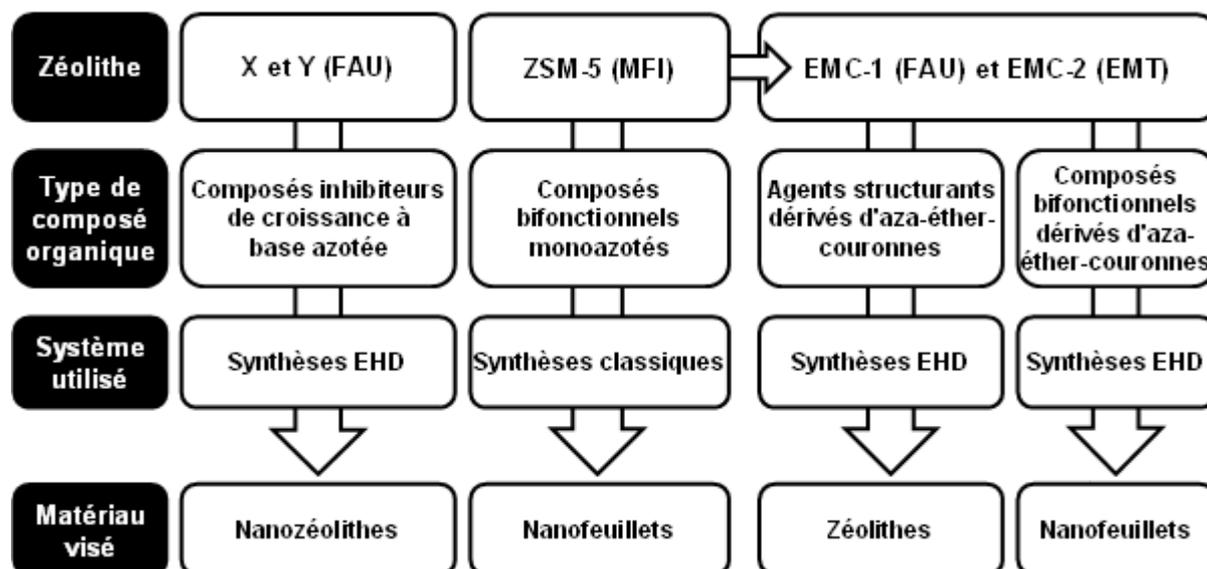


Fig.32: Représentation schématique des voies de synthèse identifiées et présentées au cours des chapitres III à V

Références bibliographiques

- ¹ J. A. Tossell, *Am. Miner.* **78** (1993) 911
- ² W. Loewenstein *Am. Miner.* **39** (1954) 92
- ³ B. Sulikowski, *Heterogeneous Chem. Rev.* **3** (1996) 203
- ⁴ A. Corma, A. Martinez, *Adv. Mater.* **7** (1995) 137
- ⁵ A. Thangaraj, M.J. Eapen, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *Zeolites* **12** (1992) 943
- ⁶ C.T.G. Knight, S.D. Kinrade, *J. Phys. Chem. B* **106** (2000) 3329
- ⁷ C. Baerlocher, L.B. Mc Cusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Type*, 6th revised edition, Elsevier (2007)
- ⁸ K.E. Christensen, C. Bonneau, M. Gustafsson, L. Shi, J. Sun, J. Grins, K. Jansson, I. Sibile, B.-L. Su, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3758
- ⁹ H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Anu. Rev. Mater. Res.* **35** (2005) 351
- ¹⁰ M.E. Davis, *Nature* **417** (2002) 813
- ¹¹ G.O. Brunner, W.M. Meier, *Nature* **337** (1989) 146
- ¹² C. Baerlocher, L.B. Mc Cusker, *Database of Zeolite Structures* : <http://www.iza-structure.org/databases/> (site internet, 04/06/2012)
- ¹³ A.F. Cronstedt, *Akad. Handl.* **17** (1756) 120
- ¹⁴ H. de St. Claire Deville, *C.R. Séances Acad. Sci.* **54** (1862) 324
- ¹⁵ R.M. Milton, US Patent (1959) 2.882.243
- ¹⁶ R.M. Milton, US Patent (1959) 2.882.244
- ¹⁷ D.W. Breck, W.J. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.T. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5963
- ¹⁸ R.M. Barrer, *J. Chem. Soc.* (1948) 127
- ¹⁹ R.M. Barrer, L. Hinds, E.A. White, *J. Chem. Soc.* (1953) 1466
- ²⁰ R.M. Barrer, P.J. Denny, E.M. Flanigen, US Patent (1967) 3.306.922
- ²¹ R.L. Wadlinger, G.T. Keer, E.J. Rosinski, US Patent (1967) 3.308.069
- ²² R.J. Argauer, G.R. Landolt, US Patent (1972) 3.702.886
- ²³ R.W. Grosse, E.M. Flanigen, US Patent (1977) 4.061.724
- ²⁴ E.M. Flanigen, R.L. Patton, US Patent (1978) 4.073.865
- ²⁵ J.-L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 121
- ²⁶ P. Caullet, J.-L. Guth, J. Hazm, J.M. Lamblin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **t.28** (1991) 345
- ²⁷ J.-L. Guth, H. Kessler, J.M. Higel, J.M. Lamblin, J. Patarin, A Seive, J.M. Chezeau, R. Wey, dans: M.L. Occelli, M.E. Robson (Eds), *Zeolite Synthesis, ACS Symp. Ser.* **398** (1989) 176
- ²⁸ Y.-X. Zhi, A. Tuel, Y. Ben Taarit, C. Naccache, *Zeolites* **12** (1992) 138
- ²⁹ S.I. Zones, A.W. Burton, G.S. Lee, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 9066
- ³⁰ A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **443** (2006) 842
- ³¹ J.L. Sun, C. Bonneau, A. Cantin, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D.L. Zhang, M.R. Li, X.D. Zou, *Nature* **458** (2009) 1154
- ³² G. Bergerhoff, W.H. Baur, W. Nowaki, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **9** (1958) 193
- ³³ D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London (1968) 47
- ³⁴ J.R. Sohn, S.J. DeCanio, J.H. Lunsford, D.J. O'Donnell, *Zeolites* **6** (1986) 225
- ³⁵ H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) K1
- ³⁶ F. Delprato, J.-L. Guth, D. Anglerot, C. Zivkov, Brevet Français (1988) 8.813.269
- ³⁷ F. Delprato, L. Delmotte, J.-L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **10** (1990) 546
- ³⁸ P.B. Moore, J.V. Smith, *Min. Mag.* **33** (1964) 1008
- ³⁹ D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use*, John Wiley & Sons, New York (1974)
- ⁴⁰ E.J.P. Feijen, K. De Vadder, M.H. Bosschaerts, J.L. Lievens, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2950
- ⁴¹ C. Baerlocher, *Acta Crystal.* (1990) A46 suppl. C-177
- ⁴² F. Dognier, thèse de doctorat, Mulhouse (1993)
- ⁴³ J.M. Lopes, F. Lemos, F. Ramoa Ribeiro, E.G. Derouane, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal.* **114** (1994) 161
- ⁴⁴ F. Dognier, J. Patarin, J.L. Guth, D. Anglerot, *Zeolites* **12** (1992) 160
- ⁴⁵ G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature* **272** (1978) 437
- ⁴⁶ O.A. Fouad, R.M. Mohamed, M.S. Hassan, I.A. Ibrahim, *Catal. Today* **116** (2006) 82

- ⁴⁷ T. Mole, J.A. Whiteside, *J. Catal.* **75** (1982) 284
- ⁴⁸ B.M. Lok, T.R. Cannan, C.A. Messina, *Zeolites* **3** (1983) 282
- ⁴⁹ G. Vezzalini, S. Quarteri, E. Galli, A. Alberti, G. Cruciani, A. Kvik, *Zeolites* **19** (1997) 323
- ⁵⁰ P. Llewellyn, J.-P. Coulomb, H. Reichert, J. Patarin, Y. Grillet, J. Rouquerol, *J. Therm. Anal.* **38** (1992) 683
- ⁵¹ P. Llewellyn, J.-P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* **9** (1993) 1852
- ⁵² G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H.-K. Jeong, Y. Lee, D.G. Vlachos, *Chem. Mater.* **16** (2004) 5697
- ⁵³ R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, *J. Chem. Soc.* (1959) 195
- ⁵⁴ E.M. Flanigen, D.W. Breck, *137th Nat. Meeting of the ACS*, Cleveland OH (1960) 33
- ⁵⁵ J.-L. Guth, P. Caullet, *J. Chim. Phys.* **83** (1986) 155
- ⁵⁶ G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 1047
- ⁵⁷ J. Ciric, *J. Colloid Interface Sci.* **28** (1968) 315
- ⁵⁸ S.P. Zhdanov, dans: E.M. Flanigen, L.B. Sand (Eds), *Molecular Sieve Zeolites-I*, ACS Adv. Chem. Ser. **101** (1971) 20
- ⁵⁹ C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4972
- ⁶⁰ C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. van Looveren, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4965
- ⁶¹ C.E.A. Kirschhock, V. Bushmann, S. Kremer, R. Ravishankar, C.J.Y. Houssin, B.L. Mojet, R.A. van Santen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 40
- ⁶² C.S. Cundy, P.A. Cox, *Micro. Meso. Mater.* **82** (2005) 1
- ⁶³ C.L. Angell, W.H. Flank, dans: J.R. Kartzner (Eds), *Molecular Sieves-II*, ACS Symp. Ser. **40** (1977) 194
- ⁶⁴ M.A. Nicolle, F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, T. Des Courières, dans: R. Von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy (Eds), *Proceedings of the 9th Int. Zeol. Conf.*, Boston MA (1993) 313
- ⁶⁵ E.M. Flanigen, *Adv. Chem. Ser.* **121** (1973) 119
- ⁶⁶ R.M. Barrer, *Zeolites* **1** (1981) 130
- ⁶⁷ L. Vidal, V. Gramlich, J. Patarin, Z. Gabelica, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35** (1998) 545
- ⁶⁸ P.A. Cox, J.L. Casci, A.P. Stevens, *Faraday Discuss.* **106** (1997) 473
- ⁶⁹ M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.* **4** (1992) 756
- ⁷⁰ L.D. Rollmann, J.L. Schlenker, C.L. Kennedy, G.J. Kennedy, D.J. Doren, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7175
- ⁷¹ K.R. Franklin, B.M. Lowe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49** (1988) 174
- ⁷² R.A. Van Nordstand, D.S. Santilli, S.I. Zones, *Molecular Sieve Science*, ACS Symp. Ser. **368** (1988) 236
- ⁷³ J. Ciric, S.L. Lawton, G.T. Kokotailo, G.W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2173
- ⁷⁴ J. Ciric, US Patent (1976) 3.950.496
- ⁷⁵ S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh, *Science* **247** (1990) 1319
- ⁷⁶ R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **21** (1995) 47
- ⁷⁷ H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **12** (1992) 42
- ⁷⁸ S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1453
- ⁷⁹ S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4647
- ⁸⁰ S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.* **7** (1995) 920
- ⁸¹ Y. Kutoba, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, M.E. Davis, *Micro. Mater.* **6** (1996) 213
- ⁸² A.K. Ghose, V.N. Viswanadhan, J.J. Wendoloski, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 3762
- ⁸³ A. Fécant, Thèse de Doctorat, Université de Lyon – École Nationale Supérieure de Lyon (2007)
- ⁸⁴ M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **461** (2009) 246
- ⁸⁵ T. Reed, D. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5972
- ⁸⁶ A. Corma, F. Rey, S. Valencia, WO Patent (2005) 087.663A1
- ⁸⁷ W. Schmidt, dans: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds), *Handbook of Porous Solids vol. II*, Wiley-vch, Weinheim (2002) 1087
- ⁸⁸ D.S. Wragg, R.E. Morris, A.W. Burton, *Chem. Mater.* **20** (2008) 1561
- ⁸⁹ J.A. Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue, G.J. Ray, *J. Solid State Chem.* **106** (1993) 72
- ⁹⁰ R. Szostak, *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New-York (1992)
- ⁹¹ E.M. Flanigen, J.M. Bennet, R.W. Grosse, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, *Nature* **271** (1978) 512
- ⁹² G.J. Kim, W.S. Ahn, *Zeolites* **11** (1991) 745
- ⁹³ K. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco, A.G. Dixon Jr, R.W. Thompson, *Zeolites* **13** (1993) 643
- ⁹⁴ T. Antonic, B. Subotic, V. Kauvic, R.W. Thompson *Stud. Surf. Sci. Catal.* **125** (1999) 13
- ⁹⁵ A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 2277
- ⁹⁶ M.A. Camblor, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13151
- ⁹⁷ S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Micro. Mater.* **4** (1995) 111
- ⁹⁸ S.B. Hong, S.H. Kim, Y.G. Kim, Y.C. Kim, P.A. Barrett, M.A. Camblor, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2287
- ⁹⁹ M.J. Annen, M.E. Davis, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *Chem. Comm.* (1991) 1175
- ¹⁰⁰ A.K. Cheetham, H. Fjellvag, T.E. Gier, K.O. Kongshaug, K.P. Lillerud, G.D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2000) 788

- ¹⁰¹ H. Li, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 10569
- ¹⁰² Y. Mathieu, J.-L. Paillaud, P. Caullet, N. Bats, *Micro. Meso. Mater.* **75** (2004) 13
- ¹⁰³ A. Corma, M.T. Navarro, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **418** (2002) 541
- ¹⁰⁴ M. Dodin, J.-L. Paillaud, Y. Lorgouilloux, P. Caullet, E. Elkaim, N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 10221
- ¹⁰⁵ M.A. Zwijnenburg, S.T. Bromley, J.C. Jansen, T. Maschmeyer, *Micro. Meso. Mater.* **73** (2004) 171
- ¹⁰⁶ R.W. Thompson, A. Dyer, *Zeolites* **5** (1985) 292
- ¹⁰⁷ D.M. Ginter, A.T. Bell, C.J. Radke, *Zeolites* **12** (1992) 742
- ¹⁰⁸ A. Katovic, B. Subotic, I. Smit, Lj. A. Despotovic, M. Curic, dans: M.L. Ocelli, H.E. Robson (Eds), *Zeolite Synthesis, ACS Symp. Ser.*, **398** (1989) 124
- ¹⁰⁹ R.J. Francis, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **19** (1998) 3133
- ¹¹⁰ J.A. Kostinko, dans: G.D. Stucky, F.G. Dwyer (Eds), *Intrazeolite Chemistry, ACS Symp. Ser.* **218** (1983) 3
- ¹¹¹ P. Caullet, J. Hazm, J.-L. Guth, J.F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, *Zeolites* **12** (1992) 240
- ¹¹² G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 1047
- ¹¹³ L.Y. Hou, R. W. Thompson, *Zeolites* **9** (1989) 526
- ¹¹⁴ Y.V. Mirskii, V.V. Pirozhkov, *Russ. J. Phys. Chem.* **44** (1970) 1508
- ¹¹⁵ P.K. Dutta, J. Bronić, *Zeolites* **14** (1994) 250
- ¹¹⁶ C.S. Cundy, J.O. Forrest, R.J. Plaisted, *Micro. Meso. Mater.* **66** (2003) 143
- ¹¹⁷ H. Kacirek, H. Lechert, *J. Phys. Chem.* **79** (1975) 1589
- ¹¹⁸ J.P. Verduijn, WO Patent (1993) 9.308.124
- ¹¹⁹ T.A.M. Twomey, M. Mackay, H.P.C.E. Kuipers, R.W. Thompson, *Zeolites* **14** (1994) 162
- ¹²⁰ B. Jandeleit, D.J. Schaefer, T.S. Powers, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2495
- ¹²¹ A. Cantin, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jorda, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 4216
- ¹²² Y. Lorgouilloux, M. Dodin, J.-L. Paillaud, P. Caullet, L. Michelin, L. Josien, O. Ersen, N. Bats, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 622
- ¹²³ K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1994) 2891
- ¹²⁴ D.E. Akporiaye, I.M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, WO Patent (1998) 36826A1
- ¹²⁵ J. Klein, C.W. Lehman, H.W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 3369
- ¹²⁶ P. Berhens, C. Tintemann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 06-P-25
- ¹²⁷ N. Bats, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace (2004)
- ¹²⁸ M. Moliner, J.M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Micro. Meso. Mater.* **78** (2005) 73
- ¹²⁹ O. Weigel, E. Steinhoff, *Z. Kristallogr.* **61** (1925) 125
- ¹³⁰ N.F. Chelishchev, dans: D.W. Ming, A. Mumpton (Eds), *Natural zeolite '93 : Occurrence, Properties, Use*, International Committee on Natural Zeolites, New York (1995) 525
- ¹³¹ Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, *Chin. J. Catal.* **33** (2012) 22
- ¹³² W. Vermeiren, J.P. Gilson, *Top. Catal.* **52** (2009) 1131
- ¹³³ C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, New Jersey (2006)
- ¹³⁴ A. Corma, *J. Catal.* **216** (2003) 298
- ¹³⁵ J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W.J. Roth, *Catal. Today* **179** (2012) 2
- ¹³⁶ T.F. Degnan Jr, *Top. Catal.* **13** (2000) 349
- ¹³⁷ M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*, EDP Sciences (2006)
- ¹³⁸ J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, Characterisation and Use of Zeolitic Microporous Material*, DecaGen Ltd, Szeged (1998)
- ¹³⁹ A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, Bath (1988)
- ¹⁴⁰ O. Talu, *Gas Purif. Sep.* **70** (1996) 311
- ¹⁴¹ H.P. Hsieh, *Inorganic Membranes for Separation and Reactions, Membrane Science and Technology Series 3* (1996) 311
- ¹⁴² T. Bein, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1636
- ¹⁴³ D. Mravec, J. Hudec, I. Janotka, *Chem. Pap.* **59** (2005) 62
- ¹⁴⁴ R.P. Townsend, E.N. Coker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **137** (2001) 467
- ¹⁴⁵ J. Schick, T.J. Daou, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, *Chem. Commun.* **47** (2011) 902
- ¹⁴⁶ T. Erwe, V. Mavrov, H. Chmiel, *Chem. Pap.* **57** (2003) 45
- ¹⁴⁷ J. Tuleja, *Agrochimia* **20** (1986) 134
- ¹⁴⁸ A.J. Maira, W.N. Lau, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, K.L. Yeung, *Chem. Eng. Sci.* **53** (2003) 959
- ¹⁴⁹ H. Ghobarkar, O. Schäf, U. Guth, *Prog. Solid St. Chem.* **27** (1999) 29
- ¹⁵⁰ N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Souldard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Micro. Meso. Mater.* **152** (2012) 1
- ¹⁵¹ N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J. Patarin, D. Faye, *Micro. Meso. Mater.* (2012) <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057>

- ¹⁵² A.Y. Fadeev, V.A. Eroshenko, *J. Colloid Interface Sci.* **187** (1997) 275
- ¹⁵³ V.A. Eroshenko, R.C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8129
- ¹⁵⁴ L. Tzani, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *Micro. Meso. Mater.* **146** (2011) 119
- ¹⁵⁵ Z.B. Wang, H.T. Wang, A. Mitra, L.M. Huang, Y.S. Yan, *Adv. Mater.* **13** (2001) 746
- ¹⁵⁶ K. Alberti, J. Haas, C. Plog, F. Fetting, *Catal. Today* **8** (1991) 509
- ¹⁵⁷ R. Moos, R. Müller, C. Plog, A. Knezevic, H. Leye, E. Irion, T. Braun, K.J. Marquardt, K. Binder, *Sensor Actuat. B* **83** (2002) 181
- ¹⁵⁸ G. Tonetto, J. Atias, H. de Lasa, *Appl. Catal. A* **270** (2004) 9
- ¹⁵⁹ M.A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, S. Valencia, *J. Catal.* **179** (1998) 537
- ¹⁶⁰ M.A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, F.A. Mocholi, J. Perez-Pariente, *Appl. Catal.* **55** (1989) 65
- ¹⁶¹ K. Kim, R. Ryoo, H.-D. Jang, M. Choi, *J. Catal.* **288** (2012) 115
- ¹⁶² S. Al-Khattaf, H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1350
- ¹⁶³ G.-T. Vuong, V.-T. Hoang, D.-T. Nguyen, T.-O. Do, *Appl. Catal. A* **382** (2010) 231
- ¹⁶⁴ K. Na, C. Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, R. Ryoo, *ACS Catal.* **1** (2011) 901
- ¹⁶⁵ J. Kim, W. Park, R. Ryoo, *ACS Catal.* **1** (2011) 337
- ¹⁶⁶ G.-T. Vuong, T.-O. Do, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 3810
- ¹⁶⁷ A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **14** (1994) 557
- ¹⁶⁸ M.A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Micro. Meso. Mater.* **25** (1998) 59
- ¹⁶⁹ M.V. Landau, D. Tavor, O. Regev, M.L. Kaliya, M. Herskowitz, V. Valtchev, S. Mintova, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2030
- ¹⁷⁰ Y. Liu, M. Sun, C.M. Lew, J. Wang, Y. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 1732
- ¹⁷¹ G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1483
- ¹⁷² O. Larlus, S. Mintova, T. Bein, *Micro. Meso. Mater.* **96** (2006) 405
- ¹⁷³ Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1319
- ¹⁷⁴ B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **14** (1994) 110
- ¹⁷⁵ C. Ingram, M. Mitchell, *Improved Catalyst for Heavy Oil Upgrading Based on Zeolite Y Nanoparticles Encapsulated in Stable Nanoporous Host* National Energy Technology Laboratory Report (2005)
- ¹⁷⁶ Y.C. Kim, J.Y. Jeong, J.Y. Hwang, S.D. Kim, W.J. Kim, *J. Porous Mater.* **16** (2009) 299
- ¹⁷⁷ B.-Z. Zhan, M.A. White, M. Lumsden, J. Mueller-Neuhaus, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M. Gharhour, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3636
- ¹⁷⁸ Y. Huang, K. Wang, D. Dong, D. Li, M.R. Hill, A.J. Hill, H. Wang, *Micro. Meso. Mater.* **127** (2010) 167
- ¹⁷⁹ E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science* **6** (2012) 70
- ¹⁸⁰ C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Comm.* (1999) 673
- ¹⁸¹ K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.* **60** (2006) 2158
- ¹⁸² H. Wang, B.A. Holmberg, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9928
- ¹⁸³ Z. Chen, S. Li, Y. Yan, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2262
- ¹⁸⁴ S. Lee, D.F. Shantz, *Chem. Mater.* **17** (2005) 409
- ¹⁸⁵ S. Lee, D.F. Shantz, *Chem. Comm.* (2004) 680
- ¹⁸⁶ S. Lee, C.S. Carr, D.F. Shantz, *Lagmuir* **21** (2005) 12031
- ¹⁸⁷ T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9** (2009) 612
- ¹⁸⁸ Y. Zhang, C. Jin, Y. Shen, Y. Cao, W. Gao, L. Cui, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **54** (2010) 212
- ¹⁸⁹ A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature* **396** (1998) 353
- ¹⁹⁰ A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornés, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 2804
- ¹⁹¹ W.J. Roth, O.V. Shvets, M. Shamzhy, P. Chlubná, M. Kubu, P. Nachtigall, J. Čejka, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 6130
- ¹⁹² W.J. Roth, J. Čejka, *Catal. Sci. Technol.* **1** (2011) 43
- ¹⁹³ M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science* **264** (1994) 1910
- ¹⁹⁴ S.L. Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin, H.5K.C. Timken, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3788
- ¹⁹⁵ L. Schreyeck, P. Caullet, J.-C. Mougénel, J.-L. Guth, B. Marler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2187
- ¹⁹⁶ L. Schreyeck, P. Caullet, J.-C. Mougénel, J.-L. Guth, B. Marler, *Micro. Mater.* **6** (1996) 259
- ¹⁹⁷ A. Wierzbicki, H.S. Cheung, *Theochem.* **454** (1998) 287
- ¹⁹⁸ U. Aschauer, F. Jones, W.R. Richmond, P. Bowen, A.L. Rohl, G.M. Parkinson, H. Hofmann, *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 688
- ¹⁹⁹ F.C. Meldrum, S.T. Hyde, *J. Cryst. Growth* **231** (2001) 544
- ²⁰⁰ F. Manoli, E. Dalas, *J. Cryst. Growth* **218** (2000) 359
- ²⁰¹ A.-M. Paulaime, I. Seyssiecq, S. Veessler, *Powder Technol.* **130** (2003) 345
- ²⁰² J.D. Rimer, US Patent 02.02.006A1 (2012)
- ²⁰³ N. Niederberger, M.H. Bartl, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **14** (2002) 4364
- ²⁰⁴ D. Pan, N. Zhao, Q. Wang, S. Jiang, X. Ji, L. An, *Adv. Mater.* **17** (2005) 1991
- ²⁰⁵ N. Niederberger, M.H. Bartl, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13642
- ²⁰⁶ I. Won Kim, R.E. Robertson, R. Zand, *Cryst. Growth Des.* **5** (2005) 513

- ²⁰⁷ H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 219
- ²⁰⁸ B. Guillet, M. Faatz, F. Gröhn, G. Wegner, Y. Gnanou, *Langmuir* **22** (2006) 1875
- ²⁰⁹ Y. Li, Y.-K. Gong, K. Nakashima, Y. Murata, *Langmuir* **18** (2002) 6727
- ²¹⁰ M. Öner, J. Norwig, W.H. Meyer, G. Wegner, *Chem. Mater.* **10** (1998) 460
- ²¹¹ A. Taubert, G. Glasser, D. Palms, *Langmuir* **18** (2002) 4488
- ²¹² L.M. Bronstein, S.N. Sidorov, P.M. Valetsky, J. Hartmann, H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* **15** (1999) 6256
- ²¹³ J.H. Koh, J.T. Park, D.K. Roh, J.A. Seo, J.H. Kim, *Coll. Surf. A* **329** (2008) 51
- ²¹⁴ C. Gérardin, N. Sanson, F. Bouyer, F. Fajula, J.-L. Putaux, M. Joanicot, T. Chopin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3681
- ²¹⁵ R. Sondjaja, T.A. Hatton, M.K.C. Tam, *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 2393
- ²¹⁶ T.M. Davis, M.A. Snyder, J.E. Krohn, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **18** (2006) 5814
- ²¹⁷ T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13664
- ²¹⁸ K.D. Hartlen, P.T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* **24** (2008) 1714
- ²¹⁹ T. Yokoi, J. Wakabayashi, Y. Otsuka, W. Fan, M. Iwama, R. Watanabe, K. Aramaki, A. Shimojima, T. Tatsumi, T. Okubo, *Chem. Mater.* **21** (2009) 3719
- ²²⁰ T.V. Whittam, UK Patent (1974) 1.453.115
- ²²¹ C. Shao, X. Li, S. Qiu, F.-S. Xiao, O. Terasaki, *Micro. Meso. Mater.* **39** (2000) 117
- ²²² T. Sano, S. Wakabayashi, Y. Oumi, T. Uozumi, *Micro. Meso. Mater.* **46** (2001) 67
- ²²³ T. Sano, A. Suzuki, S. Fukuya, F. Matsuoka, Z.B. Wang, K. Soga, Y. Kohtoku, dans: M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins (Eds), *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*, Material Research Society, Warrendale (1999) 2041
- ²²⁴ T. Ikeda, M. Sasaki, T. Yasunaga, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1680
- ²²⁵ J.E. Krohn, M. Tsapatsis, *Langmuir* **22** (2006) 9350
- ²²⁶ C.E.A. Carneiro, H. de Santana, C. Casado, J. Coronas, D.A.M. Zaia, *Astrobiology* **11** (2011) 409
- ²²⁷ Y.-Q. Deng, S.-F. Yin, C.-T. Au, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 9492
- ²²⁸ S. Liu, X. Cao, L. Li, C. Li, Y. Ji, F.-S. Xiao, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **318** (2008) 269
- ²²⁹ M. Choi, H.S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.* **5** (2006) 718
- ²³⁰ K. Cho, H.S. Cho, L.-C. de Menorval, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **21** (2009) 5664
- ²³¹ V.G. Shanbhag, M. Choi, J. Kim, R. Ryoo, *J. Catal.* **264** (2009) 88
- ²³² A. Inayat, I. Knoke, E. Spieker, W. Schwieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 1962
- ²³³ B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.* **59** (2003) 13
- ²³⁴ G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price, F. Hollway, S.W. Carr, *Zeolites* **14** (1994) 190
- ²³⁵ S.R. Venna, M.A. Carreon, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 16261
- ²³⁶ C.M. Lew, Z. Li, S.I. Zones, M. Sun, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.* **105** (2007) 10
- ²³⁷ G.P. Handreck, T.D. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84** (1988) 4191
- ²³⁸ J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991) 125
- ²³⁹ L.W. Beck, M.E. Davis, *Micro. Meso. Mater.* **22** (1998) 107
- ²⁴⁰ S.-H. Lee, C.-H. Shin, G.J. Choi, T.-J. Park, I.-S. Nam, B. Han, S. B. Hong, *Micro. Meso. Mater.* **60** (2003) 237
- ²⁴¹ B. Han, S.-H. Lee, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.B. Hong, *Chem. Mater.* **17** (2005) 477
- ²⁴² R. Ryoo, M. Choi, K. Na, WO Patent (2010) 150.996A2
- ²⁴³ W. Park, D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **23** (2011) 5131
- ²⁴⁴ K. Varoon, X. Zhang, B. Elyassi, D.D. Brewer, M. Gettel, S. Kumar, J.A. Lee, S. Maheshwari, A. Mittal, C.-Y. Sung, M. Cococcioni, L.F. Francis, A.V. McCormick, K.A. Mkhoyan, M. Tsapatsis, *Science* **334** (2011) 72
- ²⁴⁵ K. Na, W. Park, Y. Seo, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **23** (2011) 1273
- ²⁴⁶ K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 4169
- ²⁴⁷ D.W. Lewis, C.M. Freeman, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 11194
- ²⁴⁸ D.J. Willock, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, G.J. Hutchings, J.M. Thomas, *J. Mol. Cat. A : Chemical* **119** (1997) 415
- ²⁴⁹ R. Catlow, R. van Santen, B. Smit, *Computer Modelling of Microporous Materials* Elsevier (2004)
- ²⁵⁰ D.P. Shoemaker, H.E. Robson, I. Broussard, *ACS Adv. Chem. Ser.* **121** (1973) 106
- ²⁵¹ R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C. Freyhardt, I. Chan, C.-Y. Chen, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3732
- ²⁵² J. Yu, R. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 1 Part A-C
- ²⁵³ C. Mellot-Draznieks, J.M. Newsam, A.M. Gorman, C.M. Freeman, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 2270
- ²⁵⁴ C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 15326
- ²⁵⁵ G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, T. Loiseau, *Solid State Sci.* **5** (2002) 78
- ²⁵⁶ M.D. Foster, M.M.J. Treacy, *A Database of Hypothetical Zeolite Structures* : <http://www.hypotheticalzeolites.net> (site internet, 04/06/2012)

- ²⁵⁷ C. Mellot-Draznieks, S. Girard, G. Ferey, J.C. Schön, Z. Cancarevic, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 4102
- ²⁵⁸ K.D. Schmitt, G.J. Kennedy, *Zeolites* **14** (1994) 635
- ²⁵⁹ J.L. Casci, P.A. Cox, R.P.G. Henney, S. Maberly, M.D. Shannon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 110 Part A-C
- ²⁶⁰ D.W. Lewis, D.J. Willock, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas, G.J. Hutchings, *Nature* **382** (1996) 604
- ²⁶¹ J.M. Thomas, D.W. Lewis, *Z. Phys. Chem.* **197** (1996) 37
- ²⁶² D.W. Lewis, G. Sankar, J.K. Wyles, J.M. Thomas, C.R.A. Catlow, D.J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 2675
- ²⁶³ Y. Song, J. Li, J. Yu, K. Wang, R. Xu, *Top. Catal.* **35** (2005) 3

Chapitre II. Méthodes et techniques expérimentales

Ce deuxième chapitre s'applique à présenter les différents protocoles et outils de synthèse, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse.

II.1 Sources de produits chimiques utilisées

II.1.a Sources de silicium

Une solution colloïdale, commercialisée par Aldrich sous le nom de Ludox AS40, un alcoxy silane liquide, le tétraéthoxysilane (abrégé TEOS), ainsi qu'une poudre, le métasilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$), ont été utilisés en tant que source de silicium au cours de ce travail. Les caractéristiques de ces produits sont données dans le **Tableau 1**.

Tab.1: Composition massique et densité des différentes sources de silicium utilisées

Source de silicium	Fournisseur	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	d
Na ₂ SiO ₃ , 5H ₂ O	Riedel de Haën	27 %	55 %	28 %	0 %	(solide)
Ludox AS40	Sigma-Aldrich	40,00 %	59,59 %	0,41 %	0 %	1,295
TEOS	Rectapur	0 %	< 1 %	0 %	> 99 %	0,934

II.1.b Sources d'aluminium

Deux sources d'aluminium, à savoir l'aluminate de sodium (AlNaO_2) et le sulfate de sodium hexadécahydraté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$), ont été utilisées. Les caractéristiques de ces deux solides, sous forme de poudre, sont indiquées dans le **Tableau 2**.

Tab.2: Composition massique des différentes sources d'aluminium utilisées

Source d'aluminium	Fournisseur	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	SO ₃
AlNaO ₂	Carlo Erba	54,0 %	37,0 %	9,0 %	0 %
Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18 H ₂ O	Riedel de Haën	15,3 %	0 %	48,6 %	36,1 %

II.1.c Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes

La source d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique, respectivement agent minéralisateur et modificateur de pH, sont présentés dans le **Tableau 3**. L'eau déionisée utilisée au cours de ce travail de thèse possède une résistivité comprise entre 12 et 16 MΩ.cm.

Tab.3: Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes

Réactif (nom usuel)	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Prolabo	> 99 %	40
Solution d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Alfa Aesar	1 N	98,08

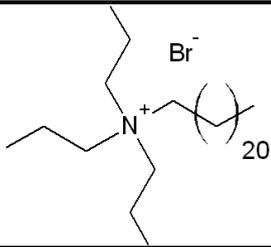
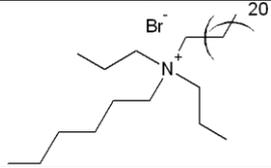
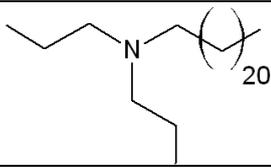
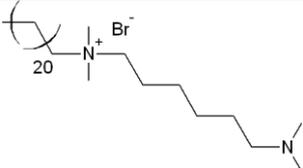
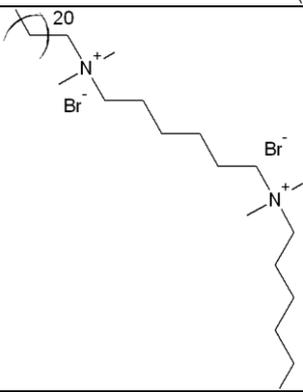
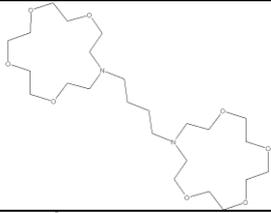
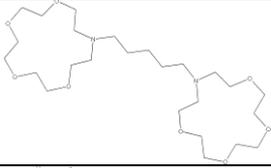
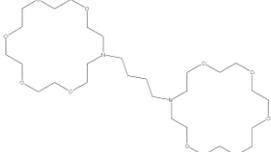
II.1.d Agents structurants

Au cours du chapitre précédent, l'intérêt d'utiliser des agents structurants pour la synthèse de zéolithes a été souligné (voir chapitre I.2.b). En dehors de cinq composés disponibles commercialement, présentés dans le **Tableau 4**, d'autres composés ont dû être synthétisés durant ce travail de thèse. Ces derniers sont indiqués dans le **Tableau 5**.

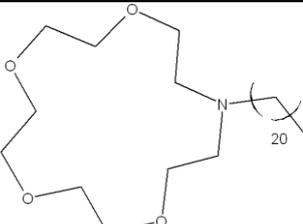
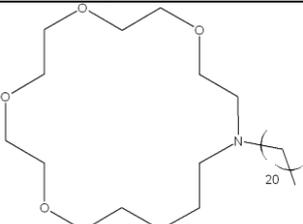
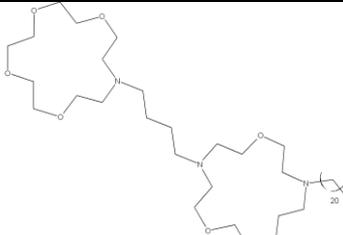
Tab.4: Agents structurants appliqués à la synthèse de zéolithes

Dénomination commerciale (nom usuel)	Formule	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)
Hydroxyde de tétrapropylammonium en solution (TPAOH)		Fluka	1 M	203,4
15-éther-couronne-5 (C5)		Alfa Aesar	98 %	220,3
18-éther-couronne-6 (C6)		Alfa Aesar	99 %	264,3
1-aza-15-éther-couronne-5 (AC5)		Alfa Aesar	97 %	219,3
1-aza-18-éther-couronne-6 (AC6)		Alfa Aesar	95 %	263,3

Tab.5: Agents structurants synthétisés au laboratoire et appliqués à la synthèse de zéolithes

Nom usuel	Formule	Pureté	M (g/mol)
C ₂₂ -N(C ₃) ₃		> 95 %	532,8
C ₂₂ -N(C ₃) ₂ C ₆		> 95 %	574,8
C ₂₂ -N(C ₃) ₂		> 95 %	409,8
C ₂₂ -N(C ₁) ₂ C ₆ N(C ₁) ₂		> 95 %	561,8
C ₂₂ -N(C ₁) ₂ C ₆ N(C ₁) ₂ C ₆		> 95 %	726,9
AC5-4		> 95 %	492,6
AC5-5		> 95 %	506,6
AC6-4		> 95 %	580,8

Tab.5 (suite): Agents structurants synthétisés au laboratoire et appliqués à la synthèse de zéolithes

Dénomination commerciale (nom usuel)	Formule	Pureté	M (g/mol)
C ₂₂ -AC5		> 95 %	527,9
C ₂₂ -AC6		> 95 %	571,9
C ₂₂ -AC'5-4		> 95 %	800,3

II.1.e Composés organiques inhibiteurs de croissance

Le **Tableau 6** présente les composés organiques à base azotée sélectionnés dans le cadre de l'étude évaluant leur potentiel inhibiteur de croissance au cours de la formation de cristaux de zéolithes, dont les résultats sont présentés au cours du chapitre III. Le choix s'est porté sur un acide aminé basique, des polycations de différentes masses moléculaires, différents polyaromatiques ainsi que des ammoniums quaternaires linéaires et encombrants.

Tab.6: Composés organiques modificateurs de croissance commerciaux.

Composé organique ⁽¹⁾	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)
L-lysine monohydrate	Alfa Aesar	98 %	164,21
Solution de PDADMA ; très faible M ⁽²⁾	Sigma Aldrich	35 %	< 100.000
Solution de PDADMA ; faible M ⁽²⁾	Sigma Aldrich	20 %	100.000-200.000
Solution de PDADMA ; moyen M ⁽²⁾	Sigma Aldrich	20 %	200.000-350.000
Solution de PDADMA ; fort M ⁽²⁾	Sigma Aldrich	20 %	400.000-500.000
Bromure de trioctylméthylammonium	Sigma Aldrich	97 %	448,61
Bromure de tétraoctylammonium	Sigma Aldrich	98 %	546,79
Chlorure de tridodécylméthylammonium	Sigma Aldrich	97 %	572,47
Bromure de tétradodécylammonium	Sigma Aldrich	> 99 %	771,22
Cristal violet	Alfa Aesar	> 90 %	407,99
Acridine	Sigma Aldrich	96 %	259,70
Bromure d'hexaméthonium	Sigma Aldrich	98 %	362,19
Chlorure de benzéthonium	Sigma Aldrich	98 %	448,08
Bromure de cétyltriméthylammonium	Sigma Aldrich	98 %	364,45

⁽¹⁾ Une représentation de ces différents composés est donnée au cours du chapitre III

⁽²⁾ PDADMA = chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) ; M = masse molaire

II.1.f Réactifs chimiques et solvants

Les réactifs chimiques utilisés dans le cadre de la synthèse des différents agents structurants présentés dans le **Tableau 5** sont répertoriés dans le **Tableau 7**.

Tab.7: Réactifs chimiques utilisés pour la synthèse des agents structurants au laboratoire

Réactif	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)
1,7-diaza-15-éther-couronne-5	VWR Intl	97 %	218,29
Dicarbonate de di- <i>tert</i> -butyl (diBOC)	Alfa Aesar	> 97 %	218,25
<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	Alfa Aesar	99 %	206,33
Anhydride succinique	Alfa Aesar	99 %	100,07
Dichlorure de glutaryle	Alfa Aesar	97 %	169,01
Dipropylamine (N(C ₃) ₂)	Sigma Aldrich	99 %	101,19
Tripropylamine (N(C ₃) ₃)	Sigma Aldrich	> 98 %	143,27
1-Bromohexane (C ₆ Br)	Alfa Aesar	99 %	165,08
1-Bromodocosane (C ₂₂ Br)	TCI	98,5 %	389,51
<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyl-1,6-diaminohexane	Sigma Aldrich	99 %	172,31
Triéthylamine	Alfa Aesar	99 %	101,19
Sulfate de sodium décahydraté	Alfa Aesar	99 %	322,19
Bicarbonate de sodium anhydre	Sigma Aldrich	> 99 %	105,99
Solution d'acide chlorhydrique	Merck	25 %	36,46
Chlorure d'hydrogène dans du diéthyléther	Alfa Aesar	2 M	36,46
Tétrahydruroaluminat de lithium	Alfa Aesar	97 %	37,95

Les solvants sont, quant à eux, présentés dans le **Tableau 8**. Certains sont purifiés au préalable par le système "Solvent Purification System" (SPS), permettant d'éliminer les traces d'eau et de dioxygène.

Tab.8: Les différents solvants utilisés pour la synthèse des agents structurants au laboratoire

Solvant (nom usuel)	Fournisseur	Pureté	d	T _{éb.} (°C)	Miscibilité ⁽¹⁾
Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)	Alfa Aesar	SPS	1,30	39,8	εH ₂ O, C ₃ H ₆ O, EtOH, Et ₂ O, Meφ
Acétonitrile (CH ₃ CN)	Alfa Aesar	> 99 %	0,80	82,0	Tout sauf hydrocarbures saturés
Ethanol (EtOH)	Carlo Erba	> 99 %	0,79	79,0	H ₂ O, C ₃ H ₆ O, Et ₂ O, AcEt, CHCl ₃
Acétone (C ₃ H ₆ O)	Carlo Erba	> 99 %	0,78	56,1	H ₂ O, EtOH, Et ₂ O, AcEt, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃
Propionitrile (C ₂ H ₅ CN)	Alfa Aesar	99 %	0,77	97,2	H ₂ O, EtOH, AcEt, Et ₂ O
Acétate d'éthyle (AcOEt)	VWR Intl	> 99 %	0,92	77,1	H ₂ O, EtOH, Et ₂ O, C ₃ H ₆ O
Tétrahydrofurane (THF)	Alfa Aesar	SPS	0,89	66,0	H ₂ O
Chloroforme (CHCl ₃)	VWR Intl	> 99 %	1,49	62,0	εH ₂ O, EtOH, Et ₂ O
Toluène (Meφ)	Alfa Aesar	SPS	0,87	110,6	AcEt, EtOH, CH ₂ Cl ₂
Diéthyléther (Et ₂ O)	Alfa Aesar	SPS	0,71	35,0	H ₂ O, C ₃ H ₆ O, EtOH, C ₄ H ₈ O ₂ , CHCl ₃

⁽¹⁾ ε = faible miscibilité.

II.2 Protocoles de synthèse de zéolithes

Les protocoles de synthèse comprennent la préparation du milieu réactionnel, le traitement hydrothermal permettant la cristallisation des zéolithes en milieu fermé et les étapes de récupération, lavage, et séchage des solides.

II.2.a Synthèses classiques

II.2.a.1 Réacteurs utilisés

Les réacteurs utilisés sont des autoclaves en acier inoxydable à ouverture rapide fabriqués par Autoclave France, présentés sur la **Figure 1 (gauche)**. Ils possèdent une chemise de polytétrafluorure d'éthylène (PTFE) de volume interne proche de 30 mL (soit 20 mL de volume utile). Ce type d'autoclave est compatible avec les étuves munies d'un système d'agitation de type "tourne-broche", permettant d'agiter ou non le milieu réactionnel.



Fig.1: Photographies d'un autoclave en acier inoxydable Autoclave France et de sa chemise en PTFE (gauche) ainsi que d'une étuve munie d'un système d'agitation de type "tourne-broche" (droite)

II.2.a.2 Préparation des gels de départ

À quelques détails près, le protocole de préparation est identique pour toutes les synthèses. La préparation s'effectue à température ambiante, sous agitation continue du mélange réactionnel. Les masses de réactifs, comprises entre 0,150 g et 10 g, sont pesées sur une balance possédant une précision de $\pm 0,001$ g.

Au vu des quantités de réactifs engagées, le mélange des différents constituants est généralement réalisé au sein même des chemises en PTFE, afin de limiter les pertes de matière. L'agent structurant, seul ou en solution aqueuse, est introduit en premier dans la chemise. La quantité d'eau est ensuite ajustée puis la source d'agent minéralisateur, l'hydroxyde de sodium, est ajoutée. Une fois le milieu homogénéisé, la source d'aluminium est introduite. Cette source d'aluminium dissoute dans le milieu réactionnel, la source de silicium est alors ajoutée. Au besoin, le pH est ajusté par l'ajout d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique.

II.2.a.3 Déroulement de la synthèse

Généralement, une période d'homogénéisation du milieu réactionnel précède le traitement hydrothermal. L'agitation du milieu réactionnel est maintenue pour une durée comprise entre 30 minutes et une journée à température ambiante. Une faible vitesse d'agitation pendant plusieurs heures est favorable au mûrissement (voir chapitre I.2.c.4). La chemise en PTFE est alors insérée dans l'autoclave en acier inoxydable.

En condition statique, l'autoclave est placé dans une étuve classique réglée à la température de consigne. En condition agitée, l'autoclave est placé dans une étuve munie d'un système d'agitation de type "tourne-broche", appelé également "tumbling". Une de ces étuves est présentée sur la **Figure 1 (droite)**. La vitesse de rotation est modulable jusqu'à 30 tours par minute, qui est généralement la vitesse fixée. La température peut varier entre 50 et 220°C, mais est classiquement maintenue entre 130 et 150°C. Il convient de noter que les temps de synthèse mentionnés correspondent au temps de chauffe total : ils ne tiennent pas compte de l'inertie du système durant la montée en température. Après réaction, le refroidissement du réacteur a lieu par immersion dans un bain d'eau froide. Chaque réacteur est nettoyé par autoclavage à 150°C d'une solution de soude à 20 % massique pendant une nuit minimum, puis est rincé à l'eau déionisée ensuite autoclavée à 150°C pendant une nuit.

II.2.b Synthèses en système d'expérimentation à haut-débit

II.2.b.1 Réacteurs utilisés

Un outil d'expérimentation à haut-débit a également été utilisé dans le cadre de ce travail de thèse. Composé de deux unités de chauffe permettant chacune d'accueillir 5 barres de 10 réacteurs, il a été développé par Top Industrie au cours de la thèse de Fécant.¹ Les 100 réacteurs, en Monel, comportent un volume interne de 5 mL (soit 3 mL de volume utile). Une unité de chauffe ainsi que les réacteurs utilisés sont présentés sur la **Figure 2 (gauche)**.



Fig.2: Photographies d'une unité de chauffe de l'outil d'expérimentation à haut-débit et des barres de réacteurs utilisées (gauche) ainsi que du robot de préparation des gels de synthèse (droite)

II.2.b.2 Préparation des gels de départ

En synthèse à haut-débit, les gels sont préparés par un robot distributeur de liquide Freedom EVO75, développé par Tecan et présenté sur la **Figure 2 (droite)**. L'utilisation de ce robot nécessite l'emploi de sources de réactifs sous forme liquide. Cependant, il n'est pas toujours possible d'obtenir ces sources à l'état liquide : c'est particulièrement le cas des sources d'aluminium, des germes de zéolithes et de certains agents structurants non solubles dans l'eau. Les poudres sont alors pesées sur une balance de précision ($\pm 0,0001$ g) et ajoutées directement dans les réacteurs.

Le robot est composé de deux seringues de prélèvement/distribution, l'une d'une capacité de 500 μL et l'autre de 2500 μL , terminées par deux aiguilles en PTFE. La méthode de prélèvement est adaptée selon la viscosité de la solution, et un rinçage des seringues est réalisé entre deux prélèvements. Les réacteurs sont remplis l'un après l'autre, selon l'ordre d'ajout des sources de réactifs défini (eau, agent minéralisateur, source de silicium), et homogénéisés par agitation magnétique. Il est cependant à noter que les sources à l'état solide sont ajoutées dans les réacteurs en premier. Jusqu'à trois barres de 10 réacteurs peuvent ainsi être préparées simultanément.

II.2.b.3 Déroulement de la synthèse

Au cours de la synthèse, les paramètres suivants peuvent être ajustés : la vitesse d'agitation, la durée et la température de l'étape de mûrissement, l'introduction de germes dans le gel ainsi que la durée et la température de synthèse hydrothermale. Typiquement, après la préparation des gels réactionnels, les réacteurs sont retirés des barres afin de procéder à l'étape de mûrissement. En effet, ces gels sont généralement denses et nécessitent l'utilisation de plaques d'agitation adaptées. L'étape de mûrissement est effectuée à température ambiante et sous une faible vitesse d'agitation, pour une durée allant jusqu'à 24 heures.

Les réacteurs sont alors replacés dans leurs barres respectives, elles-mêmes installées au sein de l'unité de chauffe (voir sur la **Figure 2 (gauche)**). L'étanchéité du système est assurée par un piston maintenu sous une pression de 30 bars d'azote. Chaque barre de 10 réacteurs peut être chauffée à une température maximale de 200°C, indépendamment des autres. Il est également possible d'homogénéiser le milieu réactionnel grâce à un système d'agitation magnétique.

Le refroidissement du milieu réactionnel en fin de synthèse est assuré par un échange de chaleur avec un fluide caloporteur (huile de silicone) circulant entre les barres et refroidi au moyen d'un cryostat. Chaque réacteur est nettoyé de la même manière qu'un autoclave classique, par autoclavage à 150°C d'une solution de soude, puis rinçage et autoclavage à 150°C d'eau déionisée.

II.2.c Récupération des produits

Le produit est récupéré par simple filtration sur une membrane en nylon de porosité $0,22\ \mu\text{m}$. Le produit est lavé à l'eau déionisée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit en-deçà de 8. Il est alors séché pendant une nuit dans une étuve ventilée à 100°C .

II.2.d Calcination des échantillons

Une calcination est généralement réalisée afin d'extraire le composé organique (agent structurant ou composé adsorbé) et l'eau résiduelle, permettant ainsi de libérer la porosité d'un matériau. Le produit à calciner est étalé en fine couche au fond d'un creuset en porcelaine, qui est à son tour placé dans un four à moufle Carbolite AAF1100 équipé d'un régulateur de température Eurotherm 3508. Les calcinations sont effectuées sous air en suivant le profil de température indiqué en **Figure 3**. Un premier palier vise à stabiliser la température, à 25°C . La montée en température comprend un palier à 200°C destiné à déshydrater le produit dans des conditions douces et limiter ainsi les phénomènes éventuels de désalumination par vapeur d'eau. Une seconde montée en température, plus douce ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$), permet d'amener l'échantillon à la température de calcination (550°C) tout en minimisant l'impact sur ses propriétés structurales et texturales. Le refroidissement est soumis à l'inertie du four et nécessite jusqu'à 4 heures afin de retomber en-deçà d'une température de 150°C .

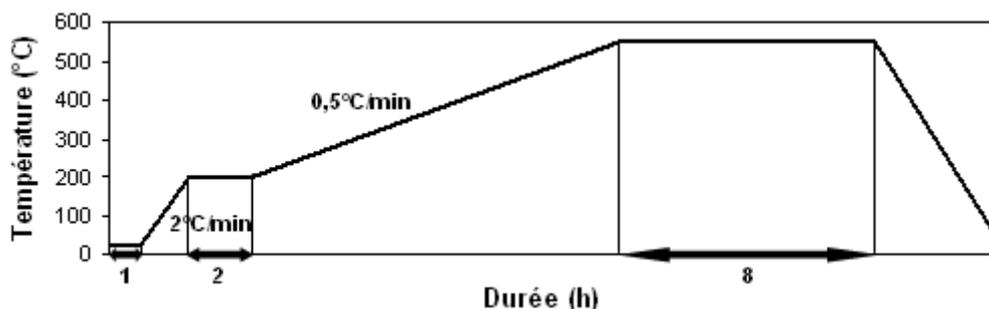


Fig.3: Profil de température utilisé pour la calcination des échantillons

II.3 Techniques de caractérisation

Au cours de ce travail de thèse, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées afin de caractériser au mieux les produits de synthèse obtenus. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée, ci-après.

II.3.a Diffraction de rayons X (DRX)

À l'issue des synthèses, les solides obtenus sont systématiquement analysés par diffraction de rayons X sur poudre, à température ambiante. Cette technique d'analyse permet l'identification des phases cristallines, l'estimation du taux de cristallisation des échantillons, la semi-quantification de certaines phases cristallines ainsi que l'évaluation du rapport molaire Si/Al des charpentes zéolithiques. L'identification est réalisée à l'aide du logiciel EVA Solid Solutions v.16.0, permettant la comparaison des diffractogrammes obtenus avec les

diffractogrammes de matériaux de référence possédés au laboratoire ou contenus dans des bases de données (fiches de l'International Center for Diffraction Data, ICDD).

II.3.a.1 Principe de la DRX – la loi de Bragg

De manière simple, un cristal est caractérisé par un ordre à longue distance et peut être décrit comme la répétition d'un motif atomique appelé maille élémentaire. Cette maille élémentaire définit un repère spatial de coordonnées (a, b, c). La répétition tridimensionnelle de la maille élémentaire peut également se définir comme un assemblage de plans d'atomes, ou plans cristallins. Tous les plans d'une même famille sont parallèles et espacés d'une distance constante appelée distance interréticulaire, notée d et exprimée en Å. Chaque famille de plan est représentée par trois nombres entiers appelés indices de Miller et notés (h, k, l).²

Au cours de l'acquisition d'un diffractogramme de rayons X, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X avec un angle d'incidence θ variable. Par souci de simplification, considérons deux rayons X parallèles issus de ce faisceau, à un angle d'incidence θ donné. Ces rayons vont interagir avec deux atomes appartenant aux plans cristallins d'une même famille de plans. Si la différence de distance parcourue par ces deux rayons, égale à $2d \cdot \sin \theta$, est proportionnelle à un nombre entier de fois la longueur d'onde λ , les ondes diffusées vont s'additionner en phase pour produire une diffraction intense : c'est la loi de Bragg, écrite sous la forme $2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$. Ainsi, un diffractogramme de rayons X représente les intensités diffractées par les familles de plans (h, k, l), de distance interréticulaire d_{hkl} , en fonction de l'angle d'incidence 2θ . Ce principe est schématisé sur la **Figure 4**.

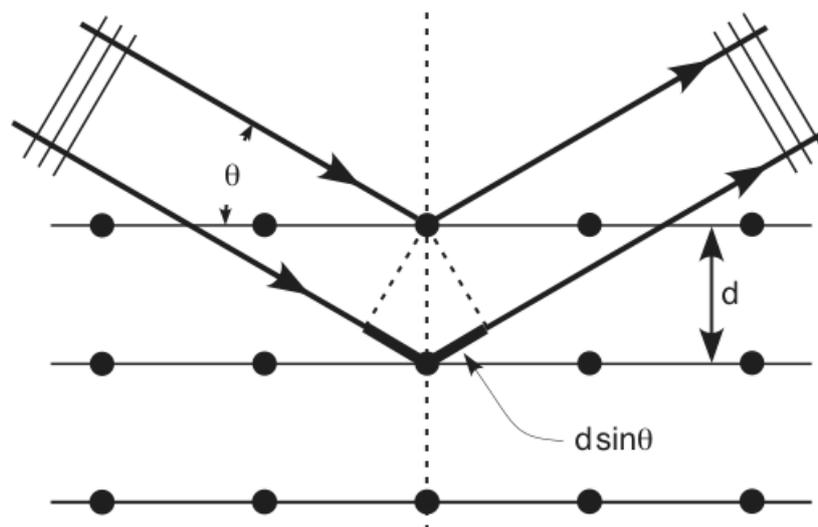


Fig.4: Représentation du principe de la diffraction de rayons X selon la loi de Bragg

II.3.a.2 Diffraction par réflexion, analyse de routine

Les analyses de routine sont effectuées en diffraction par réflexion, sur un diffractomètre Brüker AXS D4 Endeavor à fentes variables. L'échantillon à analyser est broyé puis pressé sur un porte-échantillon en acier, dont une raie de diffraction caractéristique

apparaît à 44,4 degrés. La surface de l'échantillon doit être plane. La source de rayons X est une anticathode au cuivre alimentée sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, fournissant une radiation K_{α} ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). Les données sont collectées à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie "Sol-XE" sur un domaine angulaire en 2θ allant de 3 à 60 degrés par pas de 0,02 degrés. Le temps de comptage est de 1 seconde par pas.

II.3.a.3 Diffraction en transmission

Les solides organisés à l'échelle mésoscopique sont caractérisés par des raies de diffraction supplémentaires apparaissant généralement en-deçà de 3 degrés ($\text{CuK}\alpha$). Ces solides sont analysés en diffraction par transmission, sur un diffractomètre PANalytical MPD X'Pert Pro à fentes variables. L'échantillon à analyser est broyé puis déposé entre 2 feuilles de capton dans un porte-échantillon plan rotatif. La source de rayons X est une anticathode au cuivre alimentée sous une tension de 35 kV et une intensité de 35 mA, fournissant une radiation K_{α} ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). Les données sont collectées à l'aide d'un détecteur rapide "Xcelerator" sur un domaine angulaire en 2θ allant de 0,5 à 70 degrés par pas de 0,02 degré. Le temps de comptage est de 1,5 secondes par pas.

II.3.a.4 Détermination du taux de cristallisation

Le taux de cristallisation indique la proportion de phase cristalline au sein d'un échantillon par rapport à la matière totale. Sa détermination est une mesure relative qui nécessite le choix d'un échantillon de référence : durant ce travail de thèse, le taux de cristallisation est évalué dans le cadre d'études comparatives ponctuelles en prenant pour référence l'échantillon de structure identique présentant les intensités de pics de diffraction les plus intenses, à volume diffractant égal. De manière pratique, plusieurs pics de diffraction appartenant au domaine angulaire en 2θ allant de 15 à 35 degrés et parmi les plus intenses sont sélectionnés. Après soustraction du bruit de fond, la somme des surfaces de ces pics de diffraction est rapportée à celle des mêmes pics de l'échantillon de référence.

Il est à noter la possibilité de comparer directement les intensités desdits pics lorsque la taille et la morphologie des cristaux de zéolithes sont similaires. Ce n'est cependant pas le cas lorsque la morphologie (orientation préférentielle, modifiant les intensités relatives des pics de diffraction) ou la taille (écrasement des pics au profit d'une augmentation de leur largeur : la surface totale du pic reste inchangée) de ces cristaux évolue. Le suivi de cette valeur au cours d'une synthèse hydrothermale permet d'établir une cinétique de cristallisation.

II.3.a.5 Semi-quantification des phases cristallines

Dans le cas de certains minéraux, une méthode d'estimation des proportions de phases cristallines est utilisée. Treacy *et al.* ont développé un algorithme informatique simulant les diffractogrammes de rayons X de mélanges de phases cristallines. En particulier, leurs travaux ont porté sur la structure cubique faces centrées (cfc) du carbone diamant et hexagonale de la londsdaleite, aux diffractogrammes analogues à ceux des zéolithes de types structuraux

respectifs **FAU** et **EMT**.³ Ils ont ainsi simulé une série de diffractogrammes de rayons X en fonction d'un coefficient α , représentant le rapport structure cubique/structure hexagonale au sein de l'échantillon. En considérant les intensités relatives de chacun des trois premiers pics de la structure hexagonale (diffractés par les familles de plans (100), (002) et (101)), et en associant l'intensité du pic d'indexation hexagonale (002) à celle du premier pic d'indexation cubique (111), ces deux pics ayant des angles de diffraction extrêmement proches ($2\theta = 6,24^\circ$), il est possible de tracer trois équations de la forme $I_i/\Sigma I_i = f(\alpha)$.⁴ La **Figure 5** présente l'abaque obtenu, permettant par la suite de retrouver la valeur du coefficient α à partir de diffractogrammes expérimentaux. La précision de la mesure est de 5 %.

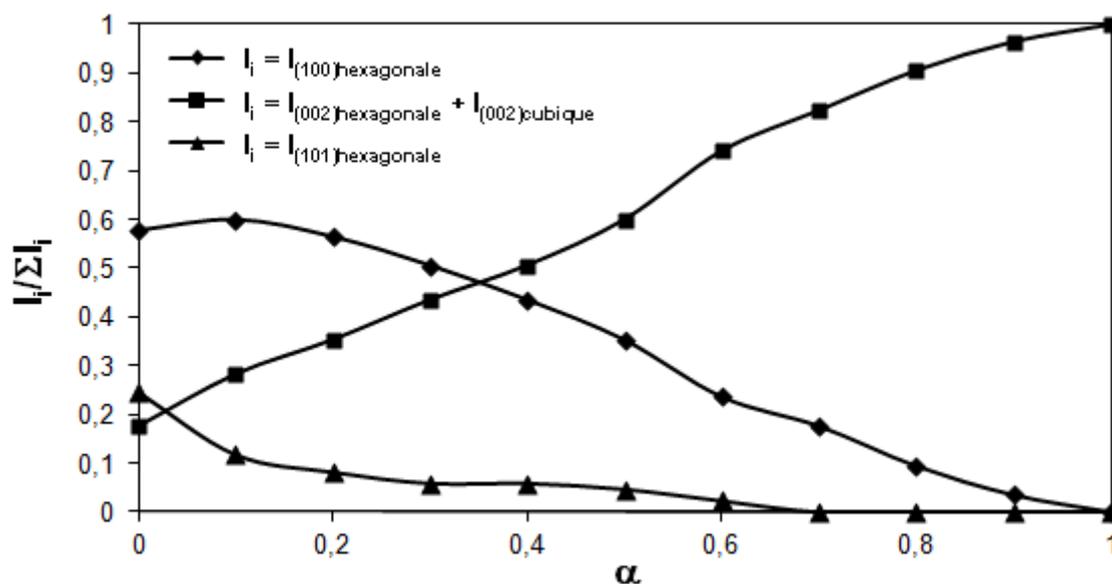


Fig.5: Détermination du coefficient α , représentant le rapport **FAU** (cubique)/**EMT** (hexagonale) d'un échantillon en fonction des intensités des trois premiers pics de diffraction de la structure hexagonale et du premier pic de diffraction de la structure cubique³

II.3.a.6 Paramètres de maille et rapport Si/Al

L'indexation des diffractogrammes de matériaux lavés et séchés est réalisée à l'aide du logiciel EVA Solid Solutions V16.0. Les paramètres de maille (dimensions de la maille élémentaire dans l'espace) des zéolithes synthétisées au cours de ce travail de thèse sont déterminés à partir de 5 pics de diffraction appartenant au domaine angulaire en 2θ compris entre 20 et 40 degrés et en appliquant les formules suivantes :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{cubique (type structural FAU)})$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{hexagonal (type structural EMT)})$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{orthorhombique (type structural MFI)})$$

Avec d_{hkl} , distance interréticulaire de la famille de plans d'indices de Miller (hkl),
 a_0 , paramètre de la maille cubique,
 a, b et c, paramètres des mailles hexagonale et orthorhombique.

Il convient de noter que cette méthode, rapide à mettre en œuvre dans le cadre du traitement d'un grand nombre de diffractogrammes, ne permet d'obtenir qu'une valeur moyenne approximative. En toute rigueur, la valeur des paramètres de maille est déterminée à l'issue d'un raffinement des paramètres de maille ou par l'utilisation de logiciels ad-hoc.

Au cours du chapitre I.1.a, la différence de longueur entre les liaisons Al-O et Si-O a été évoquée. Partant de ce constat, différentes équipes se sont attachées à réaliser des corrélations entre le nombre d'atomes d'aluminium contenus dans une maille élémentaire N_{Al} et les paramètres ou le volume de cette même maille élémentaire. Ainsi, dans le cas du type structural FAU, deux relations linéaires ont été proposées. Leur domaine de validité dépend du nombre d'atomes d'aluminium.

$$N_{Al} = 115,2 \cdot (a_0 - 24,191) ; N_{Al} \in [48 ; 77] \quad (\text{Breck et Flanigen})^5$$

$$N_{Al} = 112,4 \cdot (a_0 - 24,233) ; N_{Al} < 52 \quad (\text{Fichtner-Schmittler } et al.)^6$$

Il convient de noter que la structure d'une zéolithe peut s'adapter sous l'influence de l'hydratation ou suivant la nature des cations compensateurs de charge ou autres molécules occluses dans la porosité. Ceci a pour effet de modifier la valeur des paramètres de maille, entraînant des déviations dans la validité de ces relations.

Dans le cas du type structural EMT, de telles relations empiriques sont difficilement extrapolables. Cependant, il est possible d'utiliser les mêmes relations linéaires en définissant pour cette structure hexagonale, de paramètres (a, b(=a), c) un paramètre cubique équivalent a_0 défini comme l'arête d'une structure cubique de 192 hétéroatomes (Si + Al) qui aurait un volume deux fois supérieur à celui de la structure hexagonale, possédant 96 hétéroatomes.

$$a_{0(\text{équivalent})} = [2 \cdot (a \cdot b \cdot c)]^{(1/3)}$$

Pour le type structural MFI, Guth *et al.* ont établi une corrélation simple entre le volume de la maille élémentaire, $V_{u.c.}$, et le nombre d'atomes d'aluminium contribuant à cette maille élémentaire. Cette corrélation est valable uniquement pour les zéolithes dont le rapport molaire Si/Al est supérieur à 13.

$$N_{Al} = \frac{V_{u.c.} - 5341}{11,905} ; N_{Al} \in [0 ; 7] \quad (\text{Guth et al.})^7$$

Le rapport molaire Si/Al est alors défini comme le rapport du nombre total d'hétéroéléments (Si + Al) contribuant à la formation d'une maille élémentaire auquel le nombre d'atomes d'aluminium N_{Al} est soustrait, sur le nombre d'atomes d'aluminium N_{Al} .

II.3.b Microscopies électroniques

Par l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés qui, en convergeant, vont venir balayer la surface d'un échantillon, les microscopes électroniques permettent d'en obtenir une image agrandie, d'une résolution jusqu'à cent fois supérieure aux microscopes optiques. La résolution limite est imposée par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Les techniques de microscopie électronique sont essentiellement utilisées afin d'analyser la taille et la morphologie d'un échantillon, mais également pour détecter la présence de phases cristallines annexes ou amorphes.

II.3.b.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

De manière courante, les échantillons sont analysés par microscopie électronique à balayage par un microscope JEOL JSM-6340F et sous une tension d'accélération de 1 kV. Les échantillons sont préparés par le simple dépôt d'une goutte de solution contenant le matériau dispersé dans de l'éthanol sur un plot en aluminium, ensuite séchée sous une lampe infrarouge. Dans le cas où une analyse dispersive en énergie est réalisée, cette même goutte de solution est déposée sur un plot en carbone préalablement poli. La distribution de taille des particules cristallines est déterminée en considérant une population de 100 cristaux et en réalisant les mesures par le biais du logiciel LoGraMi, développé en interne.

II.3.b.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission se révèle indispensable afin d'analyser finement les échantillons d'une taille inférieure à 100 nm. Ils sont alors observés par un microscope JEOL JEM-2100F équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie JEOL EX-2300-BU sous une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons sont broyés, puis dispersés sous irradiation ultrasonore dans de l'éthanol. Une goutte de cette suspension est alors prélevée et déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film mince de carbone, ensuite séchée sous une lampe infrarouge : il s'agit de la méthode d'analyse directe. Lors des analyses dispersives en énergie (EDX), l'échantillon est incliné de 7° pour une durée d'analyse de 30 secondes.

Dans le cas de nanofeuillets de zéolithe, l'analyse est réalisée sur coupe afin d'éviter l'orientation préférentielle des nanofeuillets. 45 mL de médium d'inclusion Epoxy, 32 mL de durcisseur DDSA (anhydride dodécénylsuccinique) et 17 mL de durcisseur MNA (anhydride méthylnadique) sont mélangés à température ambiante, durant 30 minutes. 1 mL de la

solution résultante est alors prélevé, et homogénéisé en présence de 2 % volumique d'accélérateur DMP-30 (2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol), durant 15 minutes : la solution résultante est appelée mélange d'inclusion. Une inclusion pour coupe longitudinale est alors réalisée, en ajoutant au sein d'une gélule de 1 mL une pointe de spatule de l'échantillon, et 0,75 mL du mélange d'inclusion. La gélule est ensuite placée dans un four de polymérisation, à 60°C durant 48 heures. Le bloc d'inclusion résultant est alors découpé au moyen d'un appareil d'ultramicrotomie, de manière à obtenir une coupe ultramicrotomique de forme trapézoïdale d'une épaisseur de 70 nm.

II.3.c Manométrie d'adsorption d'azote

À l'interface solide-gaz, les molécules issues de la phase gazeuse peuvent soit rebondir, soit se fixer à la surface du solide selon une interaction de type van der Waals. Ce phénomène, appelé physisorption, entraîne la condensation des molécules à la surface du solide. Généralement, les équilibres de physisorption sont représentés par des courbes isothermes, décrivant la quantité adsorbée en fonction de la pression relative P/P^0 où P est la pression d'équilibre du gaz au-dessus du solide et P^0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure (77 K dans le cas de l'azote). Ainsi, la manométrie d'adsorption d'azote permet la détermination des caractéristiques texturales de solides préalablement calcinés à l'échelle des micropores (taille de pore < 2 nm) et des mésopores (2 nm < taille de pore < 50 nm).⁸

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2010. Environ 50 mg d'un échantillon sont pesés avec précision dans un tube en verre. Un insert est ajouté, destiné à diminuer le volume mort. Une étape d'activation, permettant de libérer la porosité du matériau des molécules adsorbées, est réalisée dans les conditions typiques suivantes : le tube est d'abord chauffé à 100°C sous vide poussé (10^{-2} Torr) pendant 30 minutes, puis à 500°C pendant 6 heures après une montée en température de 5°C/minute. Le tube est de nouveau pesé pour déterminer précisément la quantité de produit dégazé, avant d'être immergé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide ($T = 77$ K). L'isotherme est déterminée selon une table de 70 points de pression relative. Sa forme est caractéristique de la taille des pores composant l'échantillon. Les données ($P/P^0 = f(V_{\text{adsorbé}})$) de l'isotherme sont ensuite traitées pour extraire ses caractéristiques texturales. La surface spécifique des matériaux est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).⁹ Elle est obtenue en appliquant l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N_A \cdot \sigma}{V_m} \approx 4,35 \cdot V_{\text{mono}}$$

Avec V_{mono} le volume de la monocouche statistique d'azote adsorbée sur le solide (exprimé en cm^3 STP/g et égal à l'inverse de l'origine de la droite $1/(V_{\text{ads}} \cdot (P^0/P - 1)) = f(P/P^0)$ tracée dans un domaine linéaire de pression relative (typiquement à P/P^0 compris entre 0,1 et 0,3)) ; N_A le nombre d'Avogadro (égal à $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ; σ la surface de projection d'une

molécule d'azote (égale à $16,2 \text{ \AA}^2$) et V_m le volume molaire de l'azote dans les conditions normale de pression et de température ($22,414 \text{ L/mol}$).

Le volume microporeux et la surface externe sont déterminés à l'aide de la méthode "t-plot" (diagramme t) développée par Lippens et de Bauer, dans le domaine P/P^0 compris entre 0,2 et 0,5.¹⁰ La méthode "single point" (point unique) permet également d'estimer le volume microporeux du solide, en lisant la valeur du volume d'azote adsorbé, exprimée en $\text{cm}^3 \text{ STP/g}$, sur une portion rectiligne de l'isotherme d'adsorption dans le domaine P/P^0 compris entre 0,2 et 0,3. Une simple multiplication par le rapport des masses volumiques de l'azote à l'état gazeux et à l'état liquide ($\rho_{\text{gaz}(\text{N}_2)}/\rho_{\text{liquide}(\text{N}_2)} = 1,547 \cdot 10^{-3}$) permet alors d'obtenir la valeur du volume microporeux du solide.

Le volume poreux total adsorbé, exprimé en $\text{cm}^3 \text{ STP/g}$, peut également être directement lu sur l'isotherme d'adsorption à $P/P^0 = 0,99$. En multipliant par le rapport des masse volumiques $\rho_{\text{gaz}(\text{N}_2)}/\rho_{\text{liquide}(\text{N}_2)}$, la valeur du volume poreux total du solide est directement obtenue. Le volume mésoporeux du solide est alors calculé comme la différence entre le volume poreux total du solide et le volume microporeux du solide.

II.3.d Résonance magnétique nucléaire (RMN) en milieu liquide

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil essentiel pour la caractérisation d'un vaste nombre de systèmes à l'échelle atomique. Elle permet de sonder la structure et la dynamique des molécules en étudiant les transitions de spins nucléaires. En l'absence de champ magnétique, ces transitions sont de même énergie (dites également "dégénérées"). Elles acquièrent une énergie différente en présence d'un champ magnétique : c'est l'effet Zeeman. Le signal RMN est proportionnel à la différence d'énergie entre ces niveaux, habituellement très faible dans la gamme des radiofréquences. Ainsi, l'intensité et la résolution du signal augmentent avec la puissance du champ magnétique appliqué.¹¹

Les spectres RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) des agents structurants ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RMN BRUKER Avance 300. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3). Quelques gouttes de tétraméthylsilane (TMS) sont ajoutées afin de calibrer les spectres. Les conditions d'enregistrement concernant toutes les analyses par RMN liquide sont données dans le **Tableau 9**.

Tab.9: Conditions d'enregistrement des spectres RMN en milieu liquide

Propriété	RMN(_l) ^1H	RMN(_l) ^{13}C
ν (fréquence de résonance, MHz)	300,13	75,47
SW (fenêtre spectrale, ppm)	15,896	258,772
O1P (Centre du spectre, ppm)	6	120
D1 (temps de relaxation longitudinal, s)	2	2
Ns (nombre de scans)	16	512-8.000

L'identification et la vérification de la pureté des agents structurants organiques s'effectuent par RMN₍₁₎ ¹H, la RMN₍₁₎ ¹³C servant principalement à apporter un complément d'information concernant les analyses des espèces organiques lorsque les spectres ¹H ne suffisent pas. Afin de caractériser qualitativement le composé organique occlus dans un matériau, une quantité précise de ce dernier (environ 50 mg) est dissoute au préalable dans 2 mL d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 40 % massique. Après dissolution totale, 0,8 mL du mélange résultant sont introduits dans un tube RMN en PTFE en présence de 0,2 mL d'oxyde de deutérium (eau lourde, D₂O). Dans le cas d'analyses quantitatives, 25 µL d'une solution de dioxane de concentration connue sont également ajoutés dans le tube RMN en PTFE. Le rôle du dioxane est celui d'un étalon interne.

II.3.e Analyses thermiques

Les analyses thermiques sont des techniques qui mesurent l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, des événements thermiques survenant au sein d'un matériau inorganique.

II.3.e.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse au cours de la montée progressive en température d'un échantillon et permet, dans le cadre de ce travail de thèse, de quantifier les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux après les étapes de lavage et de séchage. Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur TA Instrument SDT 2960. Environ 30 mg de solide sont placés dans un creuset en alumine. Ce dernier est placé sur une thermobalance sous un courant d'air reconstitué (environ 20 % en O₂ et 80 % en N₂) dont le débit est fixé à 1L/h, avec une montée en température de 5°C/min sur une gamme de température allant de 20 à 800°C. Après un premier cycle de mesure, un second cycle appelé "blanc" est réalisé afin d'éliminer les problèmes liés à la poussée d'Archimède et les dérives dues à la capacité calorifique du matériau. Selon les besoins, cette technique peut être couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) des matériaux, ou une analyse en ligne des effluents gazeux par un spectromètre infrarouge ou un spectromètre de masse.

II.3.e.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

En enregistrant au cours de la montée en température les variations enthalpiques liées aux réactions de désorption ou de décomposition, l'ATD permet d'étudier la nature thermique de la perte de masse à une température donnée. Elle consiste en un suivi de l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute transformation cristalline ou tout départ de molécule entraîne une différence de température ΔT entre la référence et le produit analysé, se traduisant par l'apparition d'un pic. La transformation est dite exothermique si $\Delta T > 0$ et endothermique si $\Delta T < 0$. La désorption d'eau d'une structure microporeuse se traduit toujours par un

endotherme et ce, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Par contre, dans le cas d'une molécule organique, le départ conduit à un signal endothermique sous argon et exothermique sous atmosphère oxydante (O₂ ou air) en raison de la combustion de l'espèce organique.

II.4 Modélisation moléculaire

Les progrès réalisés dans la modélisation à l'échelle atomique et dans les méthodes de simulation numérique, couplés à l'évolution des ordinateurs, permettent aujourd'hui de réaliser des études numériques réalistes de systèmes hétérogènes complexes tels que les zéolithes.¹² Les travaux de modélisation moléculaire ont été réalisés à l'aide du logiciel MS Modelling 5.5 commercialisé par ACCELERYS. Pour un système zéolithe-composé organique prédéfini, le logiciel procède à de multiples modifications fines de leur géométrie respective afin de minimiser les énergies potentielles du système final. Les valeurs de ces énergies, exprimées en kcal/mol, permettent de prédire jusqu'à un certain degré l'aptitude d'un composé organique à diriger la formation d'une structure zéolithique souhaitée.

II.4.a Champ de force COMPASS

En mécanique moléculaire, un champ de force désigne l'ensemble des équations et de leurs paramètres décrivant la surface d'énergie potentielle d'un modèle à l'échelle atomique. Cette énergie potentielle peut être exprimée comme la somme des énergies de liaison, d'une part, et des énergies non-liées, d'autre part. L'énergie de liaison est le potentiel dû aux liaisons covalentes et contient un terme d'élongation ainsi qu'un terme de déformation angulaire. L'énergie non-liée contient à la fois les interactions de répulsion-dispersion, appelées également interactions de van der Waals, et les interactions électrostatiques, ou Coulombienne, prenant place entre des atomes séparés par plus de trois atomes ou appartenant à des molécules différentes.¹²

Le champ de force COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies), implémenté dans le module "Forcite" du logiciel, est le premier champ de force paramétré à partir de courbes de potentiels obtenues par calculs quantiques, permettant la prédiction précise et simultanée des propriétés des phases gazeuses et des phases condensées.¹³⁻¹⁴ Les énergies de couplage, considérant les interdépendances entre les termes de valence et de distorsion, sont ainsi accessibles. Ces énergies sont particulièrement importantes à prendre en compte pour la prédiction des fréquences vibrationnelles et des variations structurales associées aux changements de conformation des composés organiques.

Des méthodes de calcul basées sur l'utilisation du champ de force COMPASS ont été utilisées pour les systèmes étudiés. Ces calculs sont rendus possibles par la validation de l'approximation de Born-Oppenheimer, permettant d'écrire l'énergie comme une fonction de coordonnées nucléaires.¹⁵ En effet, la masse du noyau étant conséquente par rapport à celle

des électrons, seule sa position est prise comme constante et le mouvement des électrons est considéré comme découplé du mouvement du noyau, simplifiant l'équation de Schrödinger.

II.4.b Paramètres de calcul

Les paramètres de calcul utilisés pour l'optimisation de géométrie sont présentés dans le **Tableau 10**. Les charges sont calculées à l'aide du module "Charge Using QEq".¹⁶ Dans la plupart des systèmes étudiés, le nombre d'atomes d'aluminium est très faible voire nul (compensation des charges positives apportées par les composés organiques). Le système est donc très peu chargé, et la réalisation d'un calcul de charges très fin ne prend ainsi pas nécessairement plus de temps. Il convient de noter que l'ensemble des atomes est relaxé : seuls les paramètres et le volume de maille sont fixés.

Tab.10: Paramètres de calcul utilisés pour l'optimisation de géométrie, via le module Forcite

Champ de force	COMPASS
Critères de convergence	Energie : 0,001 kcal/mol
	Force : 0,05 kcal/mol/Å
	Itérations : 5.000
Calcul de charges	Module de calcul : Charge using QEq
	Charge initiale : Formal
	Itérations : 500
	Limite de convergence : $5 \cdot 10^{-4}$ e
Méthode de sommation	Paramètres de réglage : QEq-charged 1.1
	Molécules : atom based
	Systèmes périodiques : Ewald

II.4.c Méthodologie développée

La **Figure 6** résume schématiquement la méthodologie suivie. Avant toute optimisation de géométrie, le module "Sorption" est utilisé. À l'aide d'une méthode de Monte-Carlo développée par Metropolis *et al.*¹⁷ et basée sur l'utilisation du champ de force COMPASS, le logiciel va déterminer les sites d'adsorption préférentiels d'une charge fixe de molécules d'un composé organique potentiellement structurant (appelé simplement "structurant" par la suite) au sein de la microporosité d'une structure zéolithique. Les calculs d'optimisation de géométrie sont réalisés à partir d'une structure cristalline de dimensions ($a=x$, $b=y$, $c=z$) (a , b et c étant les paramètres de maille de la zéolithe considérée), et contenant 0 ou 1 composé organique. Généralement, une maille de zéolithe a été considérée ($a=1$, $b=1$, $c=1$).

Deux critères énergétiques définissent les interactions prenant place entre une charpente inorganique microporeuse et un structurant. Le premier critère correspond à une énergie d'interaction "host-guest", appelé couramment "énergie d'adsorption" dans un souci d'homogénéité avec de précédents travaux réalisés par Casci *et al.*¹⁸ Cette énergie d'adsorption est définie comme la différence entre l'énergie totale du système [zéolithe + structurant] et les

énergies individuelles de la zéolithe ainsi que du structurant pris dans sa conformation la plus stable dans le vide.

$$E_{adsorption} = E_{\{zéolithe/structurant\}} - E_{zéolithe} - E_{structurant}^i$$

Avec $E_{adsorption}$, l'énergie d'interaction "host-guest",
 $E_{(zéolithe/structurant)}$, l'énergie totale du système zéolithe + structurant,
 $E_{zéolithe}$, l'énergie de la structure zéolithique seule,
 $E_{structurant}^i$, l'énergie du structurant pris dans sa conformation la plus stable dans le vide.

Pour qu'un structurant soit favorable à un type structural défini, il a été déterminé empiriquement au cours d'un travail de thèse précédent que la valeur de son énergie d'adsorption devait atteindre, au minimum, 20 % de la valeur de l'énergie d'adsorption du meilleur agent structurant connu pour ce type structural.¹ Plus cette valeur sera négative, plus le composé organique aura d'affinité pour la charpente. Dans le cas du calcul de l'énergie du structurant, il est à noter que la minimisation d'énergie ne permet pas de franchir les barrières énergétiques séparant plusieurs conformations possibles. La valeur obtenue peut donc correspondre à un minimum local, et n'est donc pas nécessairement la plus favorable énergétiquement. Ceci est d'autant plus vrai que le composé organique testé est flexible. Pour tenter de s'affranchir de cette limitation, une optimisation de géométrie est effectuée sur plusieurs conformations de chaque composé organique : la conformation présentant la valeur d'énergie la plus favorable est sélectionnée.

Un deuxième critère énergétique, appelé "énergie de déformation", correspond à l'énergie de contraintes stériques subie par les structurants occlus dans la microporosité des zéolithes. Cette énergie de déformation est définie comme la différence entre l'énergie du structurant dont la géométrie a été optimisée au sein de la porosité de la zéolithe et l'énergie du structurant pris dans sa conformation la plus stable dans le vide. Plus cette valeur sera élevée, plus le composé organique aura du mal à s'adapter à la porosité et moins il sera susceptible d'être un bon agent structurant. Empiriquement toujours, A. Fécant a démontré au cours de son travail de thèse et par modélisation moléculaire que des composés organiques occlus dans la porosité d'une zéolithe étaient rarement de bons agents structurants au-delà d'une valeur d'énergie de contraintes stériques limite de 2 kcal/mol.¹

$$E_{déformation} = E_{structurant}^f - E_{structurant}^i$$

Avec $E_{déformation}$, l'énergie de contraintes stériques,
 $E_{structurant}^f$, l'énergie du structurant dont la géométrie a été optimisée au sein de la porosité de la zéolithe,

$E_{\text{structurant}}^i$, l'énergie du structurant pris dans sa conformation la plus stable dans le vide.

Le champ de forces COMPASS semble adapté à l'étude de systèmes aluminosilicate. Un bon accord avec l'expérimentation sur la localisation d'agents structurants à l'intérieur de la porosité a été observé au cours d'un travail de thèse précédent.¹ Il s'agit d'une approche qualitative se basant sur une relation stérique entre les composés organiques et les structures zéolithiques, permettant ainsi de sélectionner les meilleurs candidats pour diriger la formation spécifique d'un type structural prédéfini. Cette approche sera développée au cours des chapitres IV et V afin d'élaborer de nouveaux composés organiques texturants et structurants.

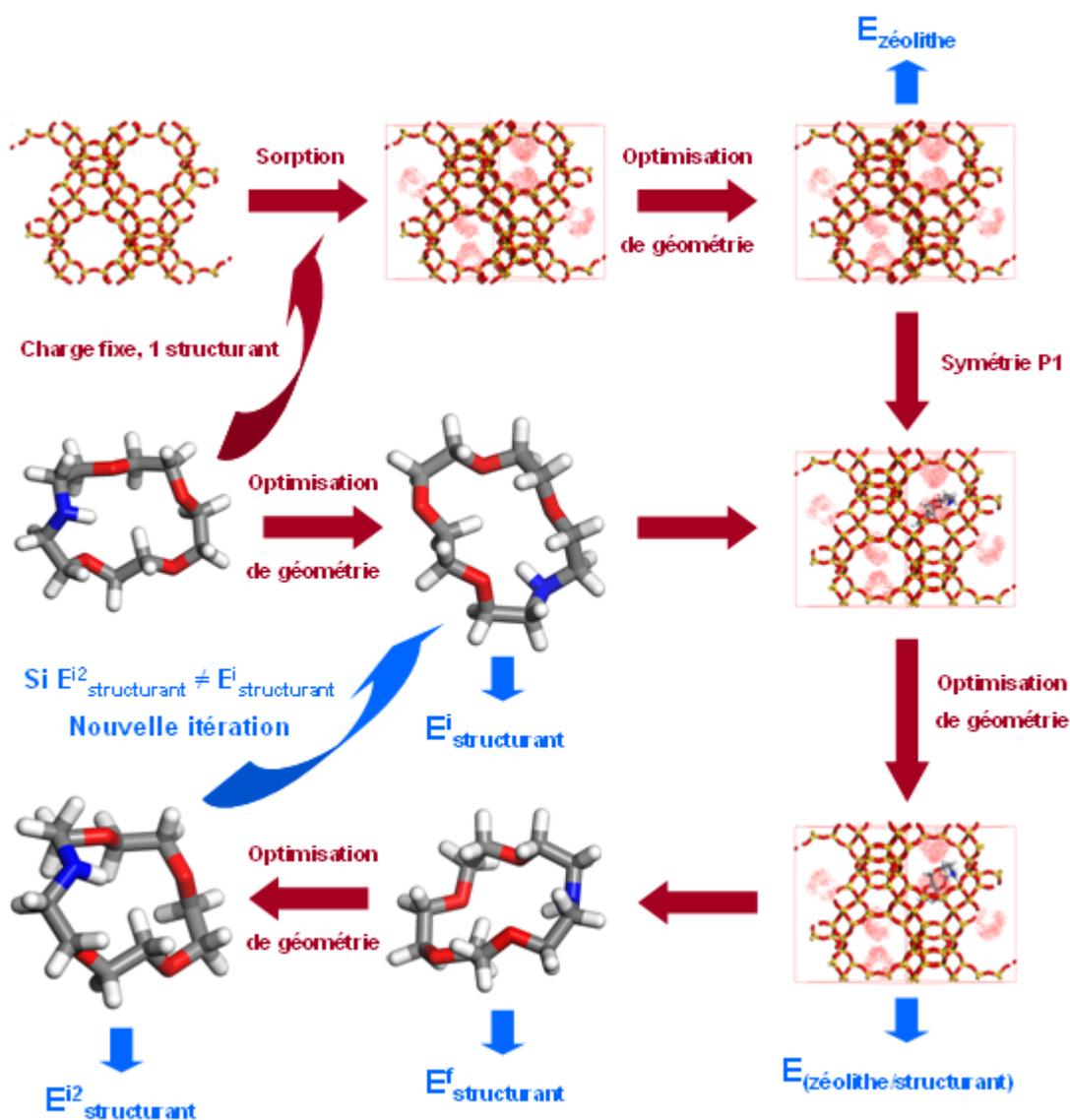


Fig.6: Méthodologie suivie lors de l'étude des interactions entre un composé organique potentiellement structurant et la charpente d'une zéolithe

Références bibliographiques

- ¹ A. Fécant, Thèse de Doctorat, Université de Lyon – École Nationale Supérieure de Lyon (2007)
- ² J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels – Manuel pratique de caractérisation*, Editions Technip, Paris (2001) 199
- ³ M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, M.W. Deem, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **433** (1991) 499
- ⁴ F. Delprato, Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse (1989)
- ⁵ D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London (1968) 47
- ⁶ H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) K1
- ⁷ J.-L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, N. Brunard, J.-F. Joly, D. Espinat, *Zeolites* **12** (1992) 929
- ⁸ D. Uzio, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels – Manuel pratique de caractérisation*, Editions Technip, Paris (2001) 6
- ⁹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309
- ¹⁰ B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* **4** (1965) 319
- ¹¹ J.-C. Roussel, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels – Manuel pratique de caractérisation*, Editions Technip, Paris (2001) 281
- ¹² A. Boutin, F. Leroy, K.S. Smirnov, *Les matériaux Micro et Mésoporeux - Caractérisation*, Groupe Français des Zéolithes, EDP Sciences, Les Ulis (2004) 255
- ¹³ H. Sun, *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 7338
- ¹⁴ H. Sun, P. Ren, J.R. Fried, *Comput. Theor. Polymer Sci.* **8** (1998) 229
- ¹⁵ A.R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, 2nd Edition, Pearson Education Limited (2001)
- ¹⁶ A.K. Rappe, W.A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3358
- ¹⁷ N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1087
- ¹⁸ J.L. Casci, P.A. Cox, R.P.G. Henney, S. Maberly, M.D. Shannon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 110 Part A-C

Chapitre III. Synthèse des zéolithes X et Y (FAU) en présence de composés inhibiteurs de croissance

Ce troisième chapitre s'attache à présenter les travaux visant l'identification de nouveaux composés inhibiteurs de croissance pour les zéolithes de type structural FAU. Deux systèmes réactionnels ont été étudiés, menant à la formation des zéolithes X et Y, en présence de 18 composés organiques ayant au moins un groupement azoté. Ces composés peuvent être organisés en 6 catégories : ammoniums quaternaires linéaires, polyaromatiques basiques, ammoniums quaternaires encombrants, copolymères à distribution statistique, polycations et acides aminés basiques.

III.1 Introduction

Au cours du siècle dernier, près de 200 nouvelles structures zéolithiques différentes ont été découvertes. Néanmoins, seule une infime partie est exploitée dans le domaine industriel.¹⁻⁶ Dans le cas des procédés de craquage, une zéolithe Y désaluminée (USY) est communément utilisée en tant que phase acide du fait de sa porosité très ouverte, favorable à la diffusion des hydrocarbures. Cependant les cristaux utilisés, de taille micrométrique, induisent un long chemin diffusionnel favorable au phénomène de surcraquage, provoquant la génération de sous-produits non-valorisables. Ainsi, de nombreux travaux s'intéressent à la découverte de nouvelles structures zéolithiques stables ainsi qu'à l'amélioration de la diffusion au sein de cristaux commerciaux.⁷

Deux voies différentes permettent d'améliorer ce facteur diffusionnel. La première consiste à générer une mésoporosité intracristalline suite à un post-traitement réalisé sous conditions acides ou hydrothermales (désalumination), sous conditions basiques (désilication) ou en utilisant des gabarits sacrificiels de taille contrôlée au cours de la synthèse.⁸⁻¹¹ Cependant, cette voie ne résulte qu'en une amélioration partielle de la diffusion au sein des matériaux. La seconde voie consiste en la réduction de la taille des cristaux de zéolithe en-deçà de 100 nanomètres. Le coefficient diffusionnel des hydrocarbures est ainsi multiplié par un facteur compris entre 3 et 10, inhibant tout surcraquage.¹² En outre, de tels matériaux possèdent une surface spécifique exaltée et une accessibilité des sites acides supérieure, résultant en une amélioration significative de leurs propriétés catalytiques.¹³⁻¹⁹ Ainsi, Vuong *et al.* ont montré que des cristaux de zéolithe Y de taille nanométrique permettaient de préserver une sélectivité de craquage similaire lorsque le taux de conversion des hydrocarbures est augmenté.²⁰

Afin d'obtenir des zéolithes nanométriques, l'étape de nucléation doit prédominer sur l'étape de croissance cristalline. Ces dernières années, de nombreuses voies de synthèse ont

été développées dans ce sens. Il convient de citer les méthodes de synthèse à partir de solutions claires ou de gels fortement alcalins, ou en espaces confinés.^{19,20-27} Ces méthodes ont été présentées au cours de la partie I.4.b. Néanmoins, celles-ci entraînent des rendements en matière très faibles dans le cas de la zéolithe Y (12%), des distributions de taille hétérogènes ou l'agglomération des cristaux formés. Ces inconvénients, ajoutés à des conditions de synthèse souvent contraignantes, limitent leur utilisation à l'échelle industrielle.

En synthèse minérale, l'adsorption préférentielle de différentes catégories de composés organiques à la surface des particules en formation permet de contrôler leur morphologie, leur polymorphisme, leur agglomération voire leur taille.²⁸⁻³⁰ Dans le domaine plus particulier des zéolithes, l'utilisation première de composés organiques vise à diriger la formation d'une structure cristalline spécifique : ces composés sont alors appelés agents structurants. Dans certains cas, ils peuvent également empêcher la cristallisation d'un ou plusieurs types structuraux non désirable(s). Ainsi, une faible concentration de cations hexaméthonium bloque la cristallisation d'une zéolithe de type structural **MFI** en favorisant la formation d'autres phases comme la mordenite (**MOR**) et le quartz.³¹ Lors d'une synthèse résultant initialement en l'obtention d'un mélange de zéolithes A (**LTA**), P (**GIS**), X et Y (**FAU**), l'ajout de polyaromatiques basiques tels que le cristal violet et l'acriflavine permet de diriger préférentiellement la formation d'une zéolithe unique par adsorption spécifique à la surface des autres cristaux.³² Cependant, l'étude systématique de leur influence sur la synthèse de zéolithes, et plus particulièrement sur la taille des cristaux formés, a rarement été réalisée ou résulte en de faibles inhibitions de croissance.³³⁻³⁵ Très récemment, un brevet détaille l'utilisation de toute une bibliothèque de composés organiques afin de contrôler la morphologie, la taille et la cinétique de cristallisation de zéolithes de type structuraux **MFI** et **AEL**.³⁶ En particulier l'utilisation de la spermine, une polyamine linéaire, résulte en des cristaux de zéolithe Si-1 (**MFI**) monodisperses et 50% plus petits.

Ainsi, cette étude évalue l'influence de 6 catégories de composés organiques, présentés sur la **Figure 1**, sur la synthèse des zéolithes X et Y. Ces composés seront ajoutés à différentes concentrations dans des gels de synthèse favorables à la formation de ces zéolithes. Les caractéristiques texturales, structurales et morphologiques des zéolithes présentant une diminution de leur taux de cristallisation en présence de ces composés inhibiteurs de croissance ont été analysées d'une manière plus approfondie.

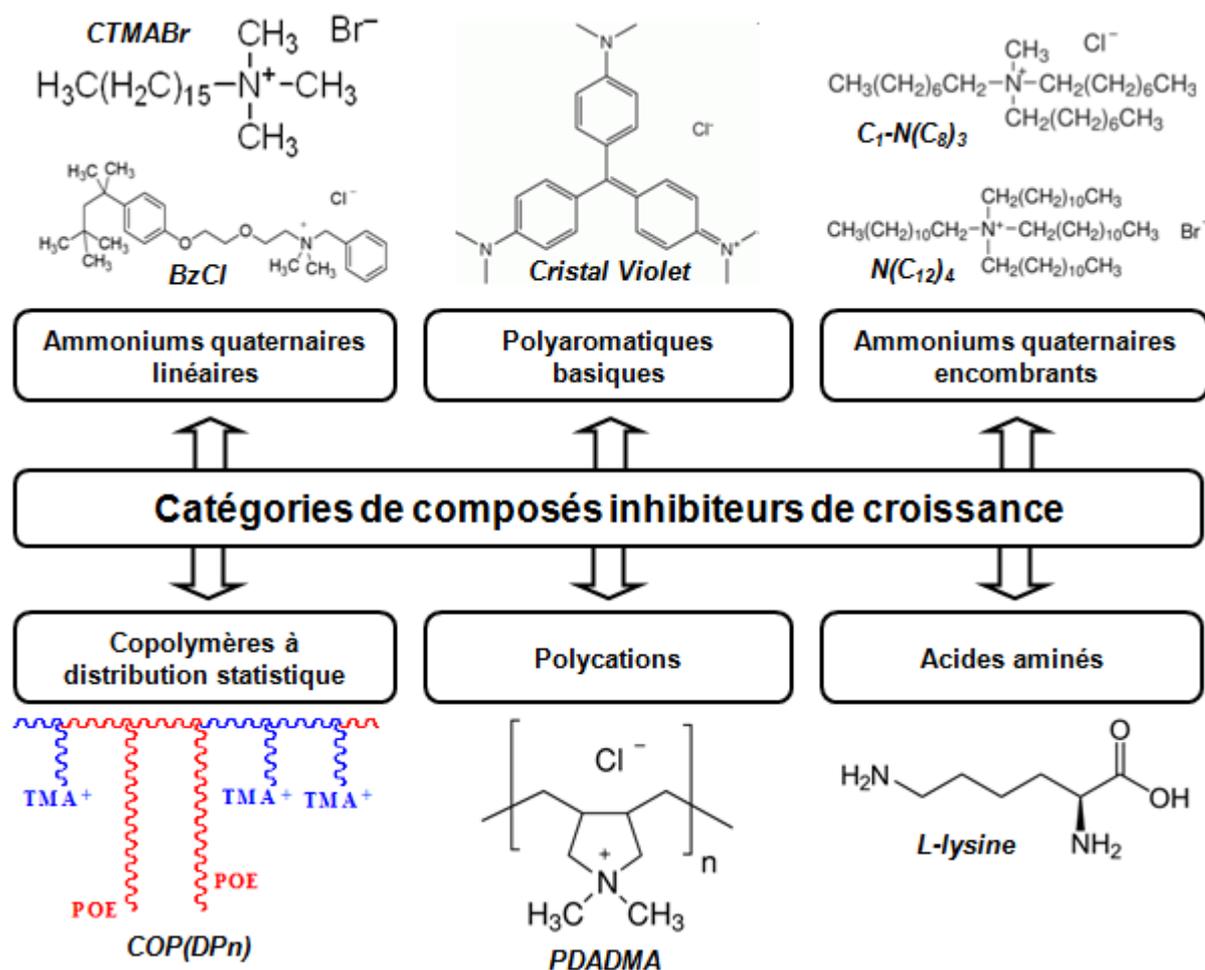


Fig.1: Présentation des différentes catégories de composés inhibiteurs de croissance évalués

III.2 Synthèse de zéolithe X (FAU) en présence de cations ammonium quaternaire linéaire et de polyaromatiques basiques

Cette première partie d'étude s'intéresse à l'influence de divers cations ammonium quaternaire linéaire et polyaromatiques basiques sur le taux de cristallisation et la taille des cristaux d'une zéolithe X. Elle permet de conclure les travaux initiés au sein de l'équipe MPC de l'IS2M au cours d'un stage Master II recherche de 4 mois.³⁷

III.2.a Protocole de synthèse

Les différents composés organiques sont utilisés tels quels. Dans un flacon en polypropylène noté [1] 8 g d'hydroxyde de sodium, 1,73 g d'aluminate de sodium et 60,5 g d'eau déionisée sont mélangés sous agitation magnétique jusqu'à homogénéisation. En parallèle, dans un flacon en polypropylène noté [2] 10 g de métasilicate de sodium et 4 g d'hydroxyde de sodium sont dissous dans 95 g d'eau déionisée. Le contenu du flacon [1] est alors versé dans le flacon [2] tout en maintenant l'agitation magnétique, puis le mélange réactionnel subit une agitation vigoureuse (1.200 tours par minute) pendant 10 minutes. L'adéquation exacte à ce protocole est indispensable afin d'éviter la formation d'une phase cristalline parasite de type GIS.³⁷ Le milieu réactionnel est laissé à mûrir durant une

heure à température ambiante et en condition statique. Une solution contenant un composé organique peut alors être ajoutée à l'hydrogel formé, possédant un pH égal à 14 et présentant la composition molaire suivante : $4 \text{ Na}_2\text{O} : 0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 200 \text{ H}_2\text{O} : X \text{ CO}$ avec $\text{CO} =$ composé organique et $X = 3 \cdot 10^{-6}$ (soit une concentration molaire dans le gel de synthèse égale à 10^{-6} M), $3 \cdot 10^{-4}$ (10^{-4} M) ou $3 \cdot 10^{-2}$ (10^{-2} M). Alternativement, le composé organique peut être ajouté dans le milieu réactionnel après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale. Cette durée correspond à l'initiation de l'étape de cristallisation, illustrée sur la **Figure 2.a**.

Ce gel est ensuite placé sous conditions hydrothermales, à 90°C pour une durée comprise entre 1 heure et 70 heures et typiquement égale à 6 heures. À la fin de la synthèse hydrothermale, le produit subit plusieurs cycles de lavage à l'eau déionisée puis centrifugation, jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH des eaux de lavage inférieure à 8. Les centrifugations sont réalisées à 11.000 tours par minute pendant 5 minutes. Les cinétiques de cristallisation et de croissance cristalline observées en suivant ce protocole de synthèse, en l'absence de composé organique, sont présentées sur la **Figure 2**.

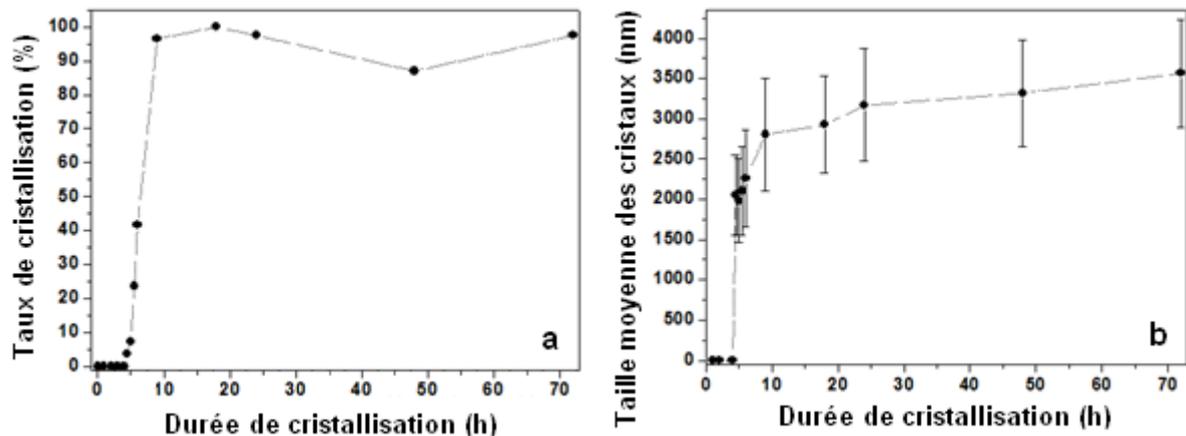


Fig.2: Cinétique de cristallisation (a) et de croissance cristalline (b) de la zéolithe X synthétisée suivant le protocole de synthèse présenté en absence de composé organique. L'étendue de la distribution de taille des cristaux est également indiqué (b)

Il convient de noter que ces étapes sont concomitantes. Après 6 heures de synthèse hydrothermale, des cristaux d'une taille comprise entre 1500 et 2500 nm sont obtenus. La zéolithe atteint un taux de cristallisation de l'ordre de 25%. Après 10 heures, une zéolithe parfaitement cristallisée est obtenue.

III.2.b Pré-étude: résultats du stage

Ces travaux se sont attachés à étudier l'influence de 7 composés organiques, présentés sur la **Figure 3** et répartis entre les 2 catégories définies précédemment. Les composés organiques ont été ajoutés dans le milieu réactionnel à trois concentrations : 10^{-6} M , 10^{-4} M et 10^{-2} M . L'ajout est réalisé soit après l'étape de mûrissement, soit après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale. Le rapport molaire Si/Al de la zéolithe X, suivi par fluorescence X, est approximativement égal à 1,2 et semble décroître légèrement lorsque la durée de synthèse hydrothermale augmente.

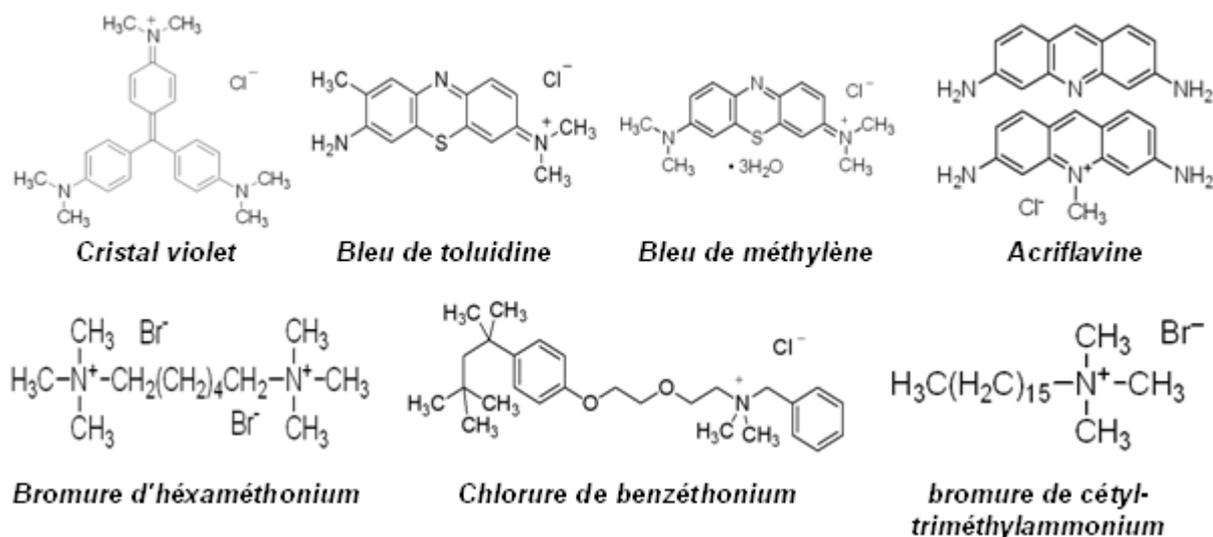


Fig.3: Représentation des 7 composés organiques utilisés lors de ces travaux. En haut, les 4 polyaromatiques basiques. En bas, les 3 ammoniums quaternaires linéaires

Lors d'une première série de synthèses les composés organiques ont été ajoutés, aux différentes concentrations définies, après l'étape de mûrissement. Le taux de cristallisation ainsi que la taille moyenne des cristaux observés sont présentés sur la **Figure 4**. Les différents polyaromatiques ajoutés dans l'hydrogel à une concentration égale à 10^{-2} M induisent la formation d'agglomérats, accompagnée d'une chute brutale du taux de cristallisation. Sous les conditions hydrothermales appliquées, les composés organiques semblent se dégrader au cours du temps.³⁵ Les produits de dégradation s'agglomèrent et précipitent alors.

Aux deux autres concentrations étudiées, égales à 10^{-6} M et 10^{-4} M, les polyaromatiques basiques provoquent une amélioration notable du taux de cristallisation de la zéolithe X, respectivement de +50 % et de +130 %. Ceci peut être en partie expliqué par l'adsorption préférentielle de ces composés à la surface des nucléi, provoquant leur séparation et promouvant ainsi l'étape de nucléation au dépend de la croissance des cristaux.^{34-36,38} Lorsque la dégradation des polyaromatiques s'initie, les cristaux peuvent alors croître.³⁵ En outre, Hoppe *et al.* ont démontré que jusqu'à 5.10^{-6} moles de bleu de méthylène peuvent être piégées au sein d'un gramme de zéolithe Y, à condition que celui-ci soit ajouté avant l'initiation de l'étape de cristallisation.³⁹ Ces molécules sont alors localisées dans la fenêtre reliant deux supercages. Un effet structurant des polyaromatiques basiques est ainsi suspecté dans le cas du bleu de toluidine, du bleu de méthylène et de l'acriflavine. Le cristal violet, quant à lui, ne peut pas diffuser au sein de la porosité de la zéolithe du fait de ses dimensions (1,6 x 1,6 nm). Sa seule possibilité d'interaction avec les cristaux est alors par adsorption sur leur surface. Une réduction de la taille des cristaux de l'ordre de 20 % est également observée dans le cas du bleu de méthylène, pour une concentration égale à 10^{-4} M. Cette observation corrobore une étude antérieure réalisée par Lew *et al.* sur la synthèse de la zéolithe Si-1 (MFI).³⁵ Les autres polyaromatiques basiques entraînent une augmentation de la taille des cristaux, jusqu'à 40 % supérieure.

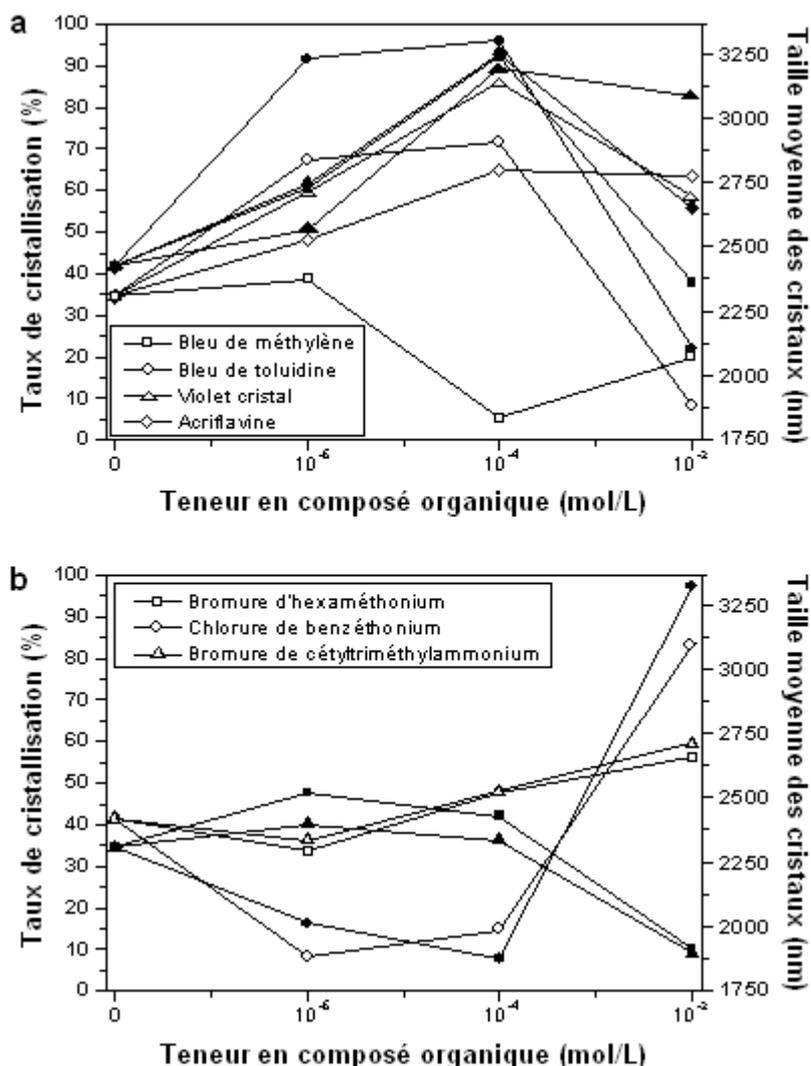


Fig.4: Évolution du taux de cristallisation (symboles pleins) et de la taille moyenne des cristaux (symboles vides) en fonction de la concentration du composé organique dans l'hydrogel et de sa nature : polyaromatique basique (a) ou ammonium quaternaire linéaire (b). Le composé est ajouté après l'étape de mûrissement de l'hydrogel

Dans le cas des ammoniums quaternaires linéaires, il est à noter que le chlorure de benzéthonium (BzCl) ralenti jusqu'à un facteur 4 la cinétique de cristallisation pour des concentrations égales à 10^{-6} ou 10^{-4} M. Les cristaux observés sont alors globalement plus petits. De plus, la co-cristallisation d'une phase de type **GIS** est observée dans le cas des deux plus fortes concentrations, en présence du bromure d'hexaméthonium (HmBr) et du bromure de cetyltriméthylammonium (CTMABr). La taille des cristaux obtenus est augmentée parallèlement à la teneur en ammonium quaternaire linéaire dans l'hydrogel.

Une deuxième série de synthèses s'est attachée à étudier l'effet de l'ajout des composés organiques après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale, c'est-à-dire après la formation des premiers nucléi. Le flacon en polypropylène est alors retiré de l'étuve et refroidit rapidement dans un bain de glace avant l'ajout des composés. La **Figure 5** présente les résultats obtenus. Des taux de cristallisation inférieurs à 10%, voire des matériaux complètement amorphes dans

le cas des ammoniums quaternaires linéaires (non présentés), sont observés pour des concentrations égales à 10^{-6} M et 10^{-4} M. Cette forte inhibition de cristallisation a été attribuée à l'adsorption directe des composés organiques à la surface des nucléi déjà formés dans le milieu réactionnel. Cependant, ceci n'explique pas l'obtention d'une zéolithe mieux cristallisée lorsque la concentration en composé organique est égale à 10^{-2} M.

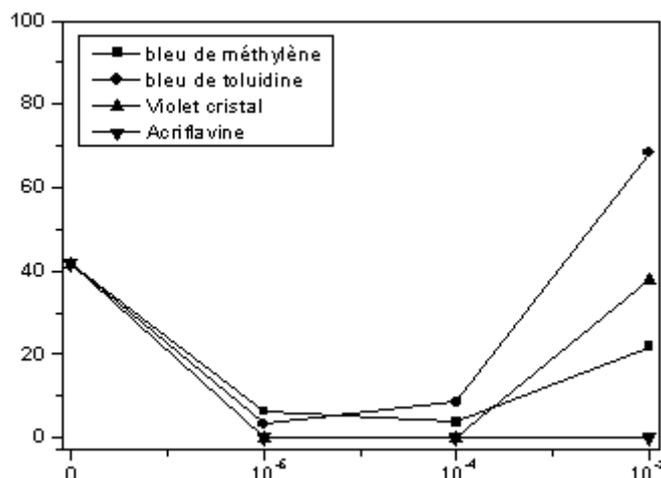


Fig.5: Évolution du taux de cristallisation en fonction du polyaromatique basique utilisé et de sa concentration dans l'hydrogel. Le composé est ajouté après 3h30' de synthèse hydrothermale

À la suite de cette étude, l'influence de l'étape de refroidissement survenant après 3 heures 30' de synthèse sur la cinétique de cristallisation de la zéolithe reste inconnue. Or, le chauffage d'un gel n'étant par essence pas instantané, le refroidissement brutal du flacon de polypropylène en cours de synthèse peut ralentir, voire bloquer cette cinétique de cristallisation.

III.2.c Influence de l'étape de refroidissement

Afin d'évaluer l'influence réelle de l'étape de refroidissement sur la cinétique de cristallisation de la zéolithe X, une série de synthèses a été réalisée sans composé organique. Après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale à 90°C , les flacons sont sortis de l'étuve et refroidis dans un bain de glace durant 1 à 30 minutes. Ils sont alors replacés dans l'étuve, pour une durée de 2 heures 30'. Les diffractogrammes des zéolithes obtenues sont présentés sur la **Figure 6**. Il apparaît que, dès lors que le milieu réactionnel est refroidi par le biais d'un bain de glace, un taux de cristallisation inférieur est obtenu. Le **Tableau 1** fait état des taux de cristallisation déterminés à partir de l'intensité des pics diffractés par les familles de plans (331), (440), (533), (642) et (555). Cette observation indique qu'un ralentissement de la cinétique de cristallisation se produit. En prolongeant la durée de refroidissement jusqu'à 30 minutes, le taux de cristallisation devient négligeable.

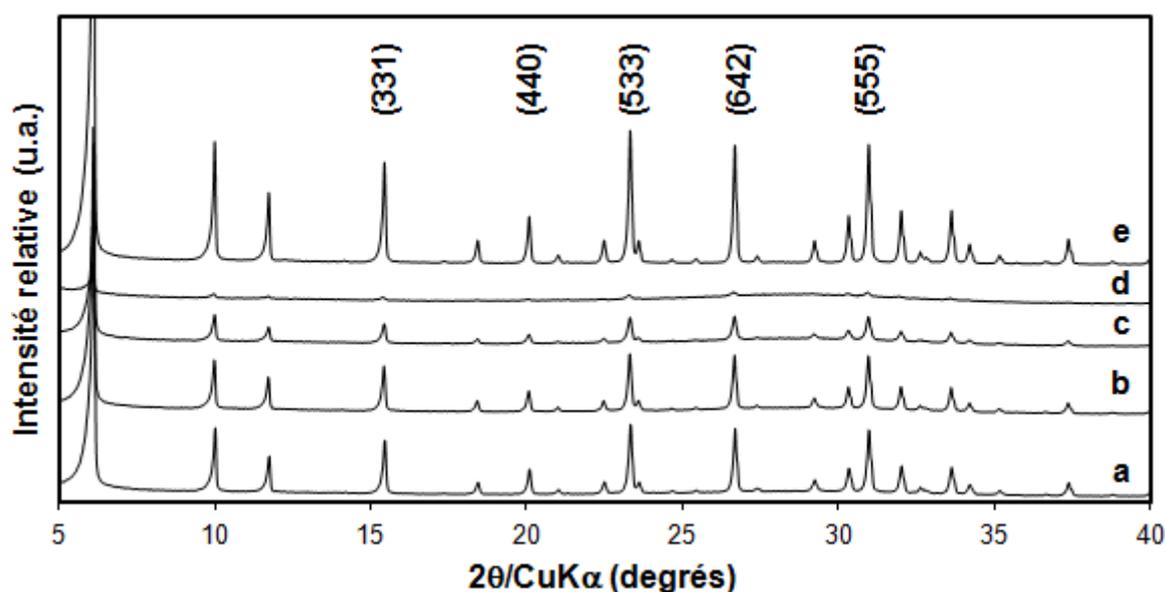


Fig.6: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes X synthétisées sans composé organique et sans étape de refroidissement (a) et après le refroidissement du milieu réactionnel durant 1 minute (b), 5 minutes (c) et 30 minutes (d-e). Le milieu réactionnel est alors placé à nouveau à 90°C durant 2h30 (b-d) et 5h30 (e). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Une expérience complémentaire a consisté, après une période de refroidissement de 30 minutes, à prolonger la durée de synthèse hydrothermale de 3 heures supplémentaires. Une zéolithe X parfaitement cristallisée est alors obtenue, soulignant le ralentissement important de la cinétique de cristallisation uniquement durant les premières heures qui suivent l'étape de refroidissement.

Tab.1: Taux de cristallisation des zéolithes synthétisées sans composé organique et sans étape de refroidissement en fonction des conditions appliquées après 3h30' de synthèse hydrothermale à 90°C

Durée du refroidissement (min)	Prolongement de la synthèse hydrothermale (h)	Taux de cristallisation (%)
0	2h30	55
1	2h30	48
5	2h30	26
30	2h30	3
30	5h30	96

La température de synthèse hydrothermale étant de 90°C, cette étape de refroidissement n'apparaît pas indispensable : la durée d'ajout des composés organiques étant très brève, le volume d'eau évaporé peut être considéré comme négligeable au vu du volume d'eau initialement introduit. Les différents composés organiques seront ultérieurement directement ajoutés dans le milieu réactionnel à 90°C, à une concentration égale à 10^{-4} M (rapport massique zéolithe/composé = 400).

III.2.d Utilisation de polyaromatiques basiques

Parmi les différents polyaromatiques basiques utilisés lors du stage, le cristal violet et l'acriflavine sont les deux seuls à avoir provoqué une inhibition totale de cristallisation à une concentration égale à 10^{-4} M et lorsque l'ajout est réalisé après 3 heures 30' de synthèse

hydrothermale. Ces synthèses ont été reproduites, en supprimant l'étape de refroidissement. La **Figure 7** présente les diffractogrammes de rayons X des matériaux ainsi obtenus (**Fig 8.b-c**), comparés à une zéolithe synthétisée sans composé organique (**Fig 8.a**). Les taux de cristallisation des différents matériaux sont compris entre 55 et 60 %. Ainsi, l'inhibition de cristallisation précédemment observée en présence des polyaromatiques basiques est attribuée à l'étape de refroidissement. Ce résultat est positif, le but étant de contrôler la taille des cristaux de zéolithe tout en préservant une bonne cristallinité.

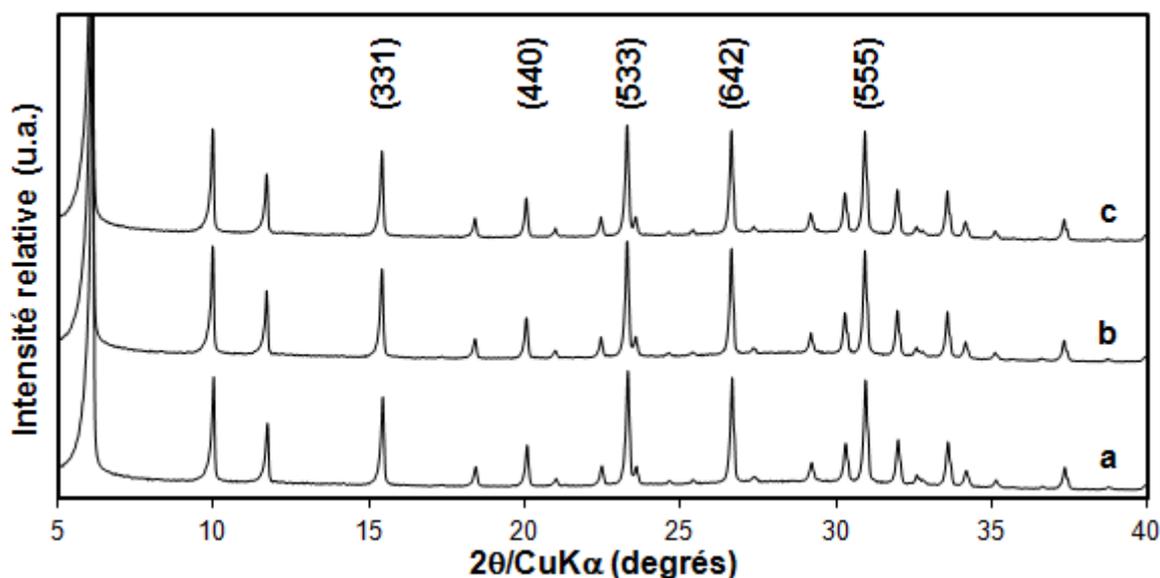


Fig.7: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes X synthétisées sans composé organique (a) et en présence de $10^{-4}M$ de cristal violet (b) et d'acriflavine (c) ajoutés à $t=3h30'$. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

La morphologie ainsi que la taille des cristaux sont évaluées par microscopie électronique à balayage. La **Figure 8** présente des images des matériaux obtenus. Conformément aux diffractogrammes de rayons X, un mélange d'amorphe et de cristaux cubiques, dont la morphologie est attribuée à la phase cristalline FAU, sont observés dans chacun des cas.

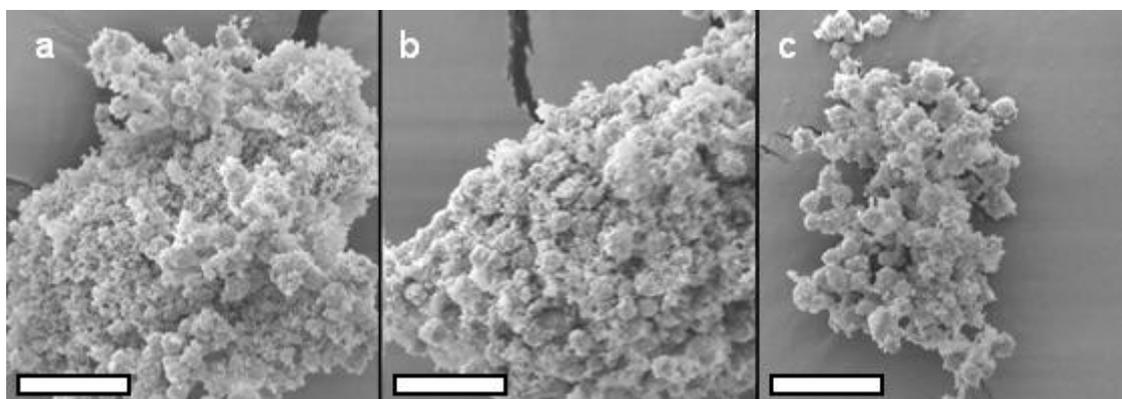


Fig.8: Images de MEB de zéolithes X synthétisées sans composé organique (a) et en présence de $10^{-4}M$ de cristal violet (b) et d'acriflavine (c) ajoutés à $t=3h30'$ sans étape de refroidissement. L'échelle représente $10\ \mu m$

L'étendue de la distribution de taille des cristaux obtenus ainsi que leur taille moyenne sont indiquées dans le **Tableau 2**. Les deux polyaromatiques basiques, ajoutés dans le milieu de synthèse au cours de l'étape de cristallisation, provoquent un léger élargissement de l'étendue de la distribution de taille des cristaux, pour une taille moyenne sensiblement identique. Ainsi et contrairement aux observations antérieures, ces composés n'ont que peu d'influence sur les cinétiques de cristallisation et de croissance de cristaux de zéolithe X dans ces conditions de synthèse.

Tab. 2: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes X synthétisées sans composé organique, et en présence de cristal violet et d'acriflavine, évaluées par MEB

Composé organique	Teneur molaire x	Étendue de la distribution de taille des cristaux (μm)	Taille moyenne (μm)
Aucun	0	1,2-2,3	1,9
Cristal violet	3.10^{-4}	1,2-2,6	2,1
Acriflavine	3.10^{-4}	1,6-2,7	2,1

III.2.e Utilisation de cations ammonium quaternaire linéaire

À la manière du cristal violet et de l'acriflavine, l'ajout d'un des trois cations ammonium quaternaire linéaire (le bromure d'hexaméthonium HmBr, le chlorure de benzéthonium BzCl et le bromure de cétyltriméthylammonium CTMABr) à une concentration égale à 10^{-4}M après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale ont mené à la formation d'un matériau essentiellement amorphe au cours du stage antérieur. Ces mêmes expériences ont été réalisées à nouveau, sans étape de refroidissement avant l'ajout des composés organiques. Les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus sont présentés sur la **Figure 9**.

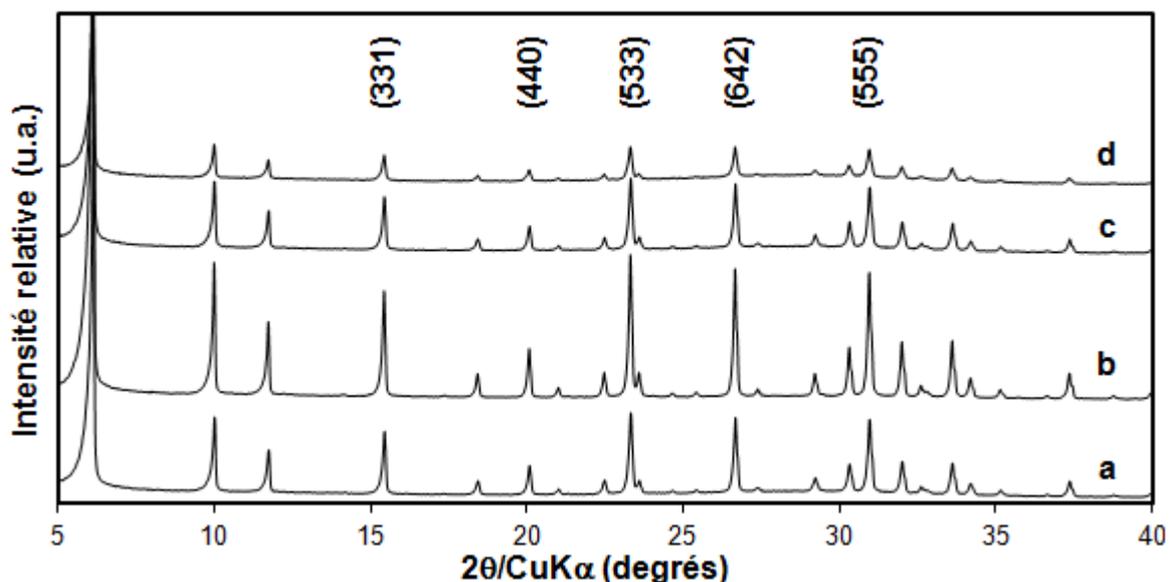


Fig.9: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes X synthétisées sans composé organique (a) et en présence de 10^{-4}M de HmBr (b), de BzCl (c) et de CTMABr (d) ajoutés à $t=3\text{h}30'$ sans étape de refroidissement. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Contrairement aux polyaromatiques basiques, deux des trois ammoniums quaternaires utilisés, le chlorure de benzéthonium et le bromure de cétyltriméthylammonium, entraînent un ralentissement de la cinétique de cristallisation du matériau (**Fig 9.c-d**). Ainsi, leur taux de cristallisation est respectivement égal à 28 et 32 %. Le dernier composé organique de cette catégorie, le bromure d'héxaméthonium, augmente quant à lui le taux de cristallisation du matériau jusqu'à 77 % (**Fig 9.b**). À titre de comparaison, la zéolithe X synthétisée sans composé organique présente un taux de cristallisation de 40 %. Les mécanismes réactionnels sont à ce jour inconnus : il peut s'agir d'un effet structurant ou partiellement bloquant de ces ammoniums quaternaires linéaires occlus dans la porosité des cristaux en formation, d'une forte adsorption à la surface des cristaux ou d'une gêne stérique des composés au sein du gel réactionnel lors des étapes de nucléation et de croissance.

La **Figure 10** présente des images des matériaux obtenus en présence de HmBr et de BzCl, présentant respectivement un taux de cristallisation supérieur et inférieur à la zéolithe X obtenue sans aucun composé organique. Des cristaux de morphologie octaédrique bien définis, en présence de quelques traces de matière amorphe, sont observés en présence du composé HmBr. À l'inverse, et conjointement aux diffractogrammes de rayons X, un matériau majoritairement amorphe et incluant quelques cristaux de morphologie octaédrique est obtenu en présence des composés BzCl et de CTMABr.

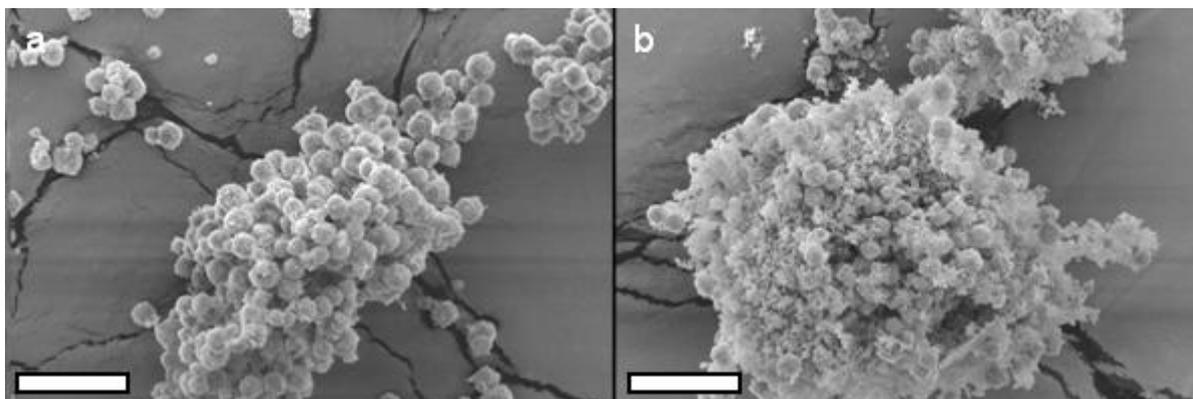


Fig.10: Images de MEB de zéolithes X synthétisées en présence de $10^{-4}M$ de HmBr (a) et de BzCl (b) ajoutés à $t=3h30'$ sans étape de refroidissement. L'échelle représente $10\ \mu m$

L'étendue de la distribution de taille des cristaux, ainsi que leur taille moyenne, sont indiquées dans le **Tableau 3**.

Tab.3: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes X synthétisées sans composé organique, et en présence de $10^{-4}M$ de HmBr, de BzCl et de CTMABr

Composé organique	Étendue de la distribution de taille des cristaux (μm)	Taille moyenne (μm)
Aucun	1,2-2,3	1,9
HMBr	1,5-3,0	2,1
BzCl	1,1-2,4	2,1
CTMABr	1,2-2,7	2,0

Ainsi, les trois ammoniums quaternaires linéaires provoquent un léger élargissement de l'étendue de la distribution de taille des cristaux, par rapport à la synthèse sans composé organique. Cependant, la taille moyenne des cristaux est sensiblement identique. Ces composés semblent ainsi n'avoir qu'un effet sur la cinétique de nucléation de la zéolithe X, et non sur la cinétique de croissance cristalline contrairement à ce qui avait été indiqué initialement.

III.2 Conclusion

À la suite de ces résultats, il apparaît que les composés organiques étudiés, répartis en deux catégories, ne possèdent pas un potentiel d'adsorption suffisant afin de contrer la cinétique de croissance cristalline très rapide du système réactionnel (**Fig 2.b**). Ainsi, des tailles de cristaux de zéolithe très similaires sont observées pour tous les matériaux. Leur présence dans le gel de synthèse entraîne cependant une distribution de taille des cristaux généralement plus large. Leur influence sur la cinétique de cristallisation peut être positive (bromure d'hexaméthonium), négative (chlorure de benzéthonium et bromure de cétyltriméthyl-ammonium) ou neutre (polyaromatiques basiques). Il convient néanmoins de noter le résultat intéressant obtenu lorsque 10^{-4} M de bleu de méthylène sont ajoutés à la suite de la préparation du gel de synthèse. Des cristaux jusqu'à 20 % plus petits sont observés en moyenne, pour un taux de cristallisation du matériau augmenté de 130 %. Cet effet peut résulter de la combinaison d'une adsorption préférentielle du bleu de méthylène à la surface des nucléi, limitant la redissolution des petits cristaux (mûrissement d'Oswald), ainsi qu'un effet structurant par sa localisation dans la fenêtre reliant deux supercages.

La modélisation du système composé organique/zéolithe a permis de mettre en évidence qu'hormis le cristal violet, les différents composés organiques utilisés peuvent diffuser aisément au sein de la porosité des zéolithes de type structural **FAU**. Ce phénomène est compétitif à l'adsorption des composés à la surface des cristaux en formation, et donc à l'inhibition de croissance de ces cristaux. Ainsi, trois autres catégories de composés organiques ont été définies, avec comme critère des diamètres cinétiques nettement supérieures à 0,74 nm (ouverture de pores des zéolithes de type structural **FAU**) : des ammoniums quaternaires encombrants, des polycations et des copolymère-blocs doublement hydrophiles. Une quatrième famille composée d'un acide aminé basique, la L-lysine, sera également utilisée à forte teneur dans le gel de synthèse.

III.3 Synthèse de zéolithe Y (FAU) en présence de composés organiques à base azotée – Approche EHD

La zéolithe X (**FAU**) est un matériau d'intérêt pour les applications en adsorption et en séparation.⁴⁰⁻⁴¹ Néanmoins, ce travail de thèse vise avant tout le contrôle de la taille de cristaux de zéolithe Y (**FAU**) en présence de composés organiques, afin d'améliorer les performances du catalyseur utilisé en procédé d'hydrocraquage. La pré-étude initiée au sein

de l'équipe MPC sur la zéolithe X étant considérée comme finalisée, la poursuite de cette étude va s'intéresser aux interactions entre la zéolithe Y et 4 nouvelles catégories de composés organiques. Il convient de noter qu'au vu de l'absence d'effet des polyaromatiques basiques et des cations ammonium quaternaire linéaire sur la taille des cristaux de zéolithe X, comparables en de nombreux points aux cristaux de zéolithe Y, ces derniers ne seront pas évalués par la suite au profit de nouveaux composés organiques.

III.3.a Mise en place du protocole de synthèse

Au sein de IFP Energies nouvelles, trois protocoles de synthèse de la zéolithe Y ont été développés sur l'outil d'expérimentation à haut-débit (EHD) au cours de cette thèse. Parmi eux un protocole, dérivé des travaux de Kim *et al.*, permet d'obtenir une zéolithe Y bien cristallisée, pure et d'une distribution de taille de cristaux monomodale.⁴²

III.3.a.1 Protocole de synthèse

Les cations ammonium quaternaire encombrant sont utilisés tels que fournis par Sigma-Aldrich. Les protocoles de synthèse des copolymères à distribution statistique sont donnés en Annexe 1. Ils sont également utilisés tels quels.

Typiquement, une quantité prédéfinie de composé organique est ajoutée directement dans chaque réacteur de 5 mL. Sous agitation continue, le robot de préparation de l'outil EHD ajoute alors 0,37 mL d'eau déionisée, puis 1,057 mL d'une solution aqueuse à 20 % massique d'hydroxyde de sodium, 0,756 mL d'une solution aqueuse à 4 % massique d'aluminate de sodium, et enfin 0,817 mL de Ludox AS-40 sont ajoutés à la suite. La composition molaire du gel de départ est la suivante : $9 \text{ SiO}_2:0,4 \text{ Al}_2\text{O}_3:6 \text{ Na}_2\text{O}:150 \text{ H}_2\text{O}:x \text{ CO}$; avec x compris entre 10^{-4} et 2 et CO = composé organique. Ce gel est mûri à température ambiante durant 18 heures sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute sur une plaque d'agitation magnétique adaptée. Il est ensuite placé dans l'unité de cristallisation à une température de 100°C durant 6 heures et en condition statique. Il convient de noter que le prolongement de la synthèse au-delà de 14 heures mène à la formation d'une phase cristalline de type **GIS**. Après synthèse, le produit est filtré et lavé abondamment à l'eau froide, puis séché une nuit à 100°C.

III.3.a.2 Étude de la reproductibilité

La reproductibilité du protocole proposé ci-dessus a été étudiée sur l'ensemble d'une barre de 10 réacteurs en termes de taux de cristallisation, phases présentes dans le matériau final et distribution de taille des cristaux formés. Aucun composé organique n'est utilisé.

La **Figure 11** présente la superposition des diffractogrammes de rayons X des 10 matériaux obtenus. Une phase cristalline **FAU** pure est observable dans chaque cas. Aucun décalage n'est perceptible, synonyme d'un rapport silicium sur aluminium comparable pour chaque matériau. La variation d'intensité des pics de diffraction, valeur physique permettant d'évaluer le taux de cristallisation des échantillons, est de $\pm 5 \%$ ce qui correspond à

l'incertitude de l'appareil. Du point de vue de cette technique de caractérisation, les différentes zéolithes de type structural FAU obtenues sont donc parfaitement similaires.

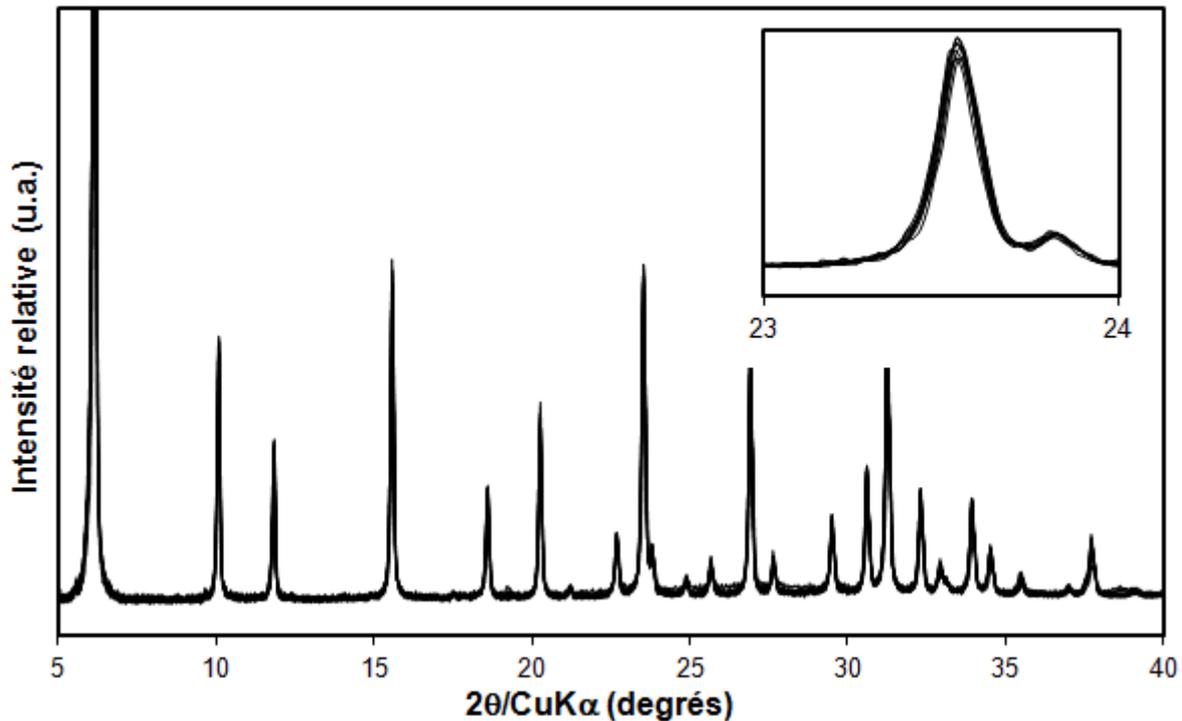


Fig.11: Diffractogrammes de rayons X superposés de zéolithes Y synthétisées sans composé organique et issues de 10 réacteurs différents d'une même barre EHD. Un agrandissement du domaine angulaire 2θ compris entre 23 et 24° est représenté dans l'encadré. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Les distributions de taille des cristaux issus de 2 des 10 réacteurs d'une même barre sont présentées sur la **Figure 12**. Les réacteurs sélectionnés sont situés à l'extrémité de la barre, et donc de l'unité de chauffe de l'outil EHD, ainsi qu'en son milieu. Une distribution monomodale presque similaire est observée pour les deux échantillons, avec plus de 90 % de la taille des cristaux comprise entre $0,3$ et $0,55 \mu\text{m}$ et une moyenne de $0,45 \mu\text{m}$. Il convient cependant de noter qu'une distribution non gaussienne est obtenue dans le cas des cristaux issus du réacteur situé à l'extrémité de la barre, susceptible d'être chauffé différemment.

Ainsi, ce protocole de synthèse est parfaitement reproductible dans les conditions expérimentales proposées. La zéolithe Y issue de cette étude de reproductibilité présentant les pics de diffraction les plus intenses sera considérée par la suite comme la zéolithe Y de référence, possédant un taux de cristallisation de 100 %. Les écarts observés lors de l'ajout de composés organiques seront alors considérés comme une influence directe de ces derniers sur la zéolithe obtenue.

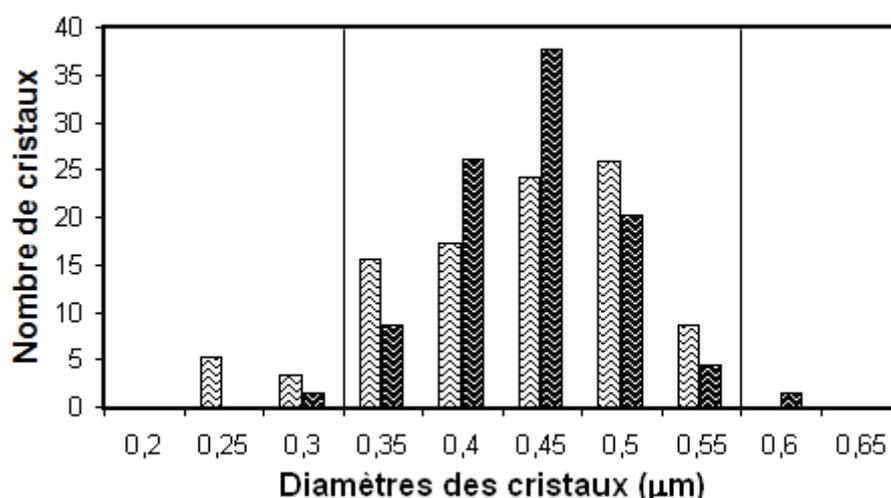


Fig.12: Distribution de taille réalisée sur une population de 100 cristaux de zéolithes Y synthétisées sans composé organique et issues du réacteur situé à une extrémité de la barre (clair) et en son milieu (foncé)

III.3.b Utilisation de cations ammonium quaternaire encombrant

Par modélisation moléculaire divers composés de type tétraalkylammonium, intégrant des longueurs de chaîne alkyle variées, ont été conçus de manière à ce qu'ils ne puissent pas rentrer dans les fenêtres de pores d'une zéolithe de type structural FAU. Il apparaît ainsi qu'au moins deux chaînes alkyles à 8 atomes de carbone sont nécessaires afin que la longueur de la molécule soit nettement supérieure au diamètre d'ouverture des pores de la zéolithe. Cependant, ces molécules monodimensionnelles peuvent facilement diffuser dans leur longueur au sein des canaux pseudo-linéaires de la zéolithe Y. Par contre, le greffage d'une troisième chaîne alkyle d'une longueur minimale de 8 atomes de carbone permet d'empêcher cette diffusion. Quatre composés organiques appartenant à la catégorie des ammoniums quaternaires encombrants ont ainsi été définis, présentés sur la **Figure 13**.

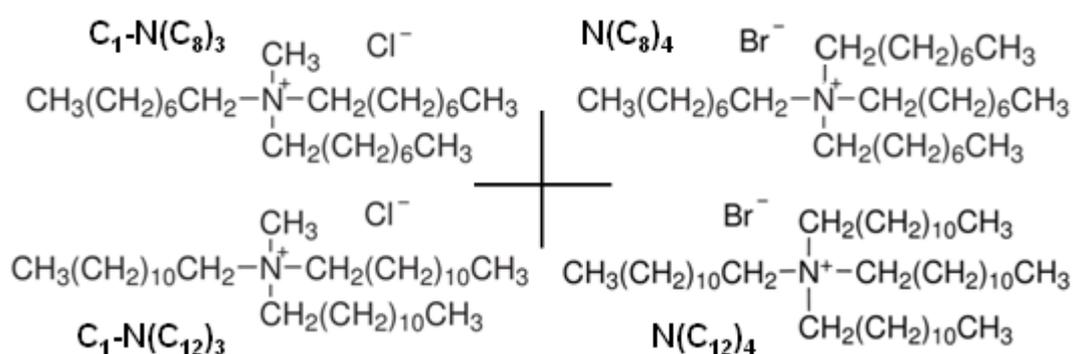


Fig.13: Représentation schématique des 4 composés organiques sélectionnés. Le chlorure de méthyltrioctylammonium ($\text{C}_1\text{-N}(\text{C}_8)_3$), le bromure de tétraoctylammonium ($\text{N}(\text{C}_8)_4$), le chlorure de méthyltridodécylammonium ($\text{C}_1\text{-N}(\text{C}_{12})_3$) et le bromure de tétradodécylammonium ($\text{N}(\text{C}_{12})_4$)

Deux longueurs de chaîne alkyle ont été retenues, à 8 et 12 atomes de carbone. La dernière chaîne alkyle peut être soit de longueur similaire, ce qui provoque un encombrement stérique très important du composé organique mais également une mauvaise accessibilité de la charge électronique du groupement ammonium, soit nettement plus petite (dans le cas

présent, un groupement méthyle) afin de favoriser une possible interaction électrostatique entre le composé organique et la charpente des cristaux en formation. Les trialkylamines ne disposent pas de charge positive en milieu basique : or, cette charge favorise les interactions électrostatiques entre les composés organiques et la charpente zéolithique, et donc l'adsorption des composés à la surface des cristaux en formation. Ainsi, ces composés ne seront pas étudiés.

III.3.b.1 Étude par diffraction de rayons X des matériaux

Les 4 composés organiques présentés sur la **Figure 14** ont été ajoutés à diverses teneurs molaires x comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 1 (composition du gel de synthèse initial : 9 SiO₂:0,4 Al₂O₃:6 Na₂O:150 H₂O: x CO) dans les réacteurs de l'outil EHD, avant la préparation du mélange réactionnel. Les **Figures 14 à 17** s'attachent à présenter l'influence de ces composés sur la zéolithe obtenue.

Ainsi, la **Figure 14** présente les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus en présence du chlorure de méthyltrioctylammonium (C₁-N(C₈)₃), ajouté à différentes teneurs dans le gel de départ. Une légère diminution des intensités des pics de diffraction est observée à partir d'une teneur molaire x égale à 0,1 (**Fig 14.c**). Le taux de cristallisation est alors égal à 87 %. À une teneur molaire x égale à 1 (**Fig 14.d**), le taux de cristallisation chute à 64 %. Les pics de diffraction sont également légèrement plus larges, traduisant une diminution de la taille des cristaux, et décalés sensiblement vers les bas angles, indiquant un rapport Si/Al de la charpente zéolithique sensiblement plus faible.

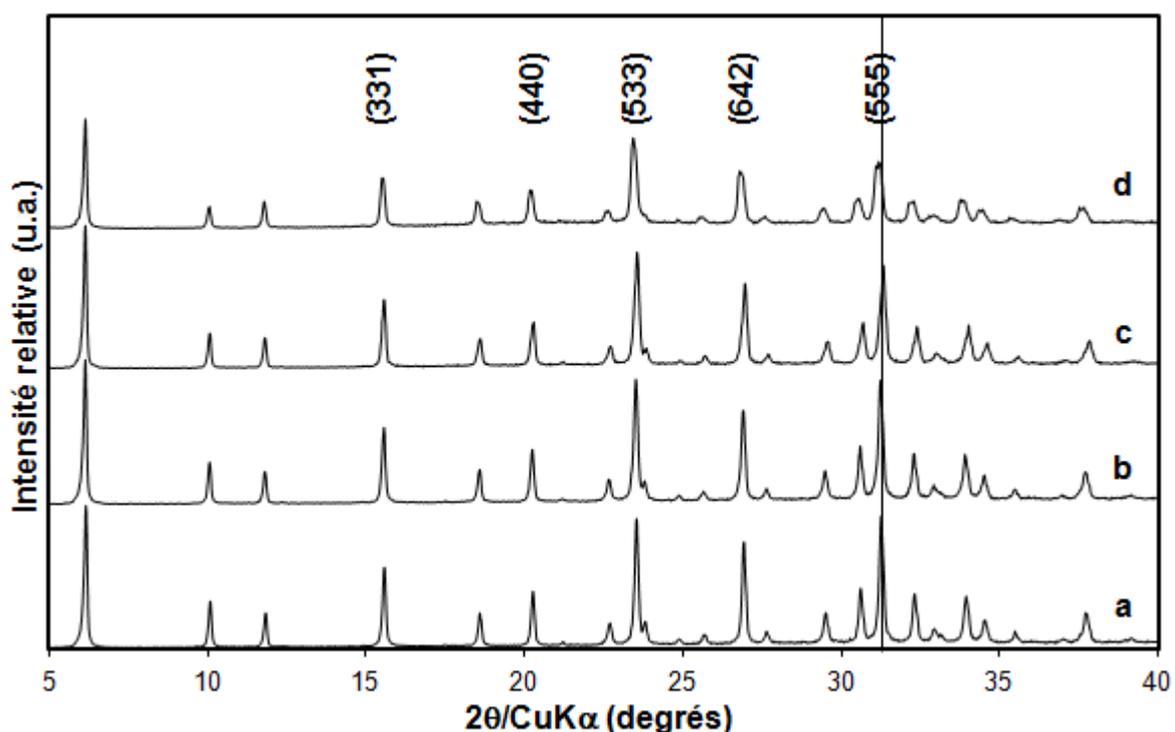


Fig.14: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de C₁-N(C₈)₃ pour une teneur molaire $x=0,01$ (a), 0,05 (b), 0,1 (c) et 1 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Des observations comparables sont réalisées en présence du bromure de tétraoctyl-ammonium ($N(C_8)_4$), dont les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la **Figure 15**. La teneur molaire x en composé organique la plus élevée, égale à 1 (**Fig 15.d**), provoque une forte diminution du taux de cristallisation, alors égal à 71 %. La largeur des pics de diffraction à mi-hauteur est sensiblement identique, cependant ces derniers sont décalés vers des angles 2θ plus bas, traduisant une diminution du rapport Si/Al. Plusieurs pics de diffraction supplémentaires apparaissent à la plus forte teneur molaire en $N(C_8)_4$. Ils sont attribués à la présence du composé organique cristallisé au sein de l'échantillon (**Fig 15.e**).

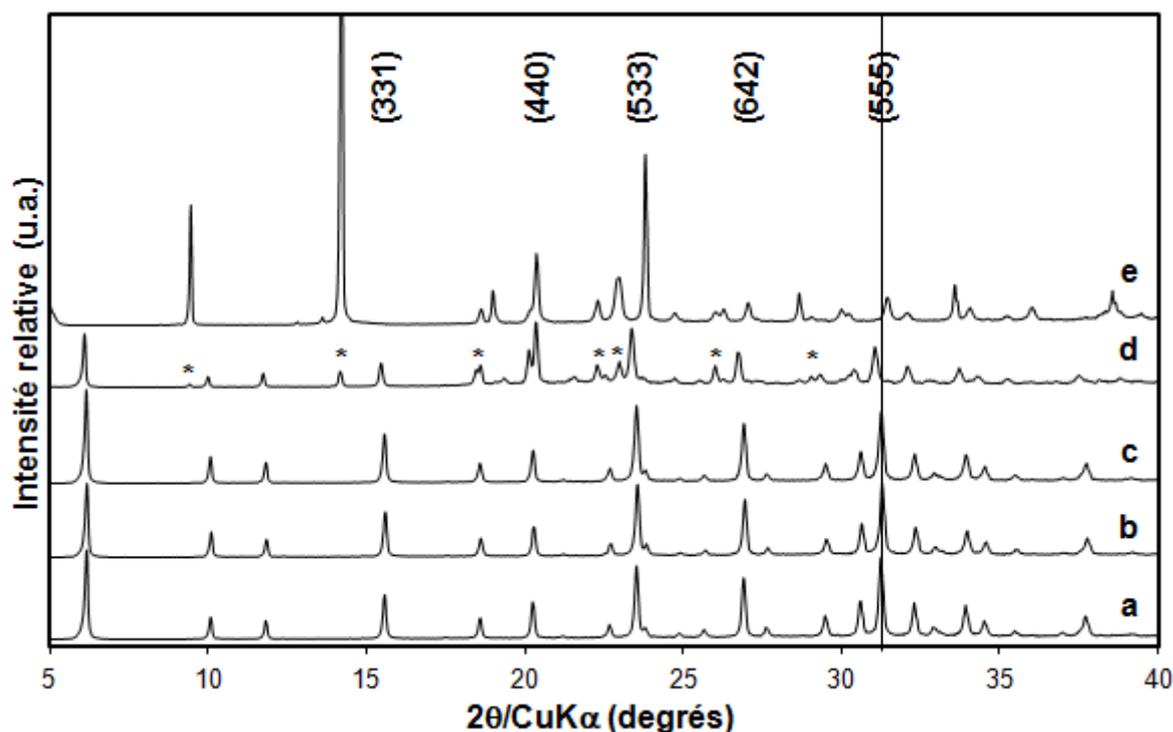


Fig.15: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de $N(C_8)_4$ pour une teneur molaire $x=0,01$ (a), $0,05$ (b), $0,1$ (c) et 1 (d) ainsi que du composé $N(C_8)_4$ seul (e). Les pics de diffraction attribués au composé organique cristallisé sont indiqués par un astérisque. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

La **Figure 16** présente les résultats de l'ajout du chlorure de méthyltridodécyl-ammonium ($C_{13}-N(C_{12})_3$) à différentes teneurs. À la manière de son analogue aux chaînes alkyles à 8 atomes de carbone, sa présence dans le gel de synthèse à partir d'une teneur molaire x égale à $0,05$ induit une diminution du taux de cristallisation, alors égal à 89 % (**Fig 16.c**). Cette diminution est d'autant plus marquée que la teneur x en composé organique est importante. Ainsi, le taux de cristallisation pour une teneur molaire x égale à $0,5$ atteint les 80 % (**Fig 16.d**). Les pics de diffraction sont légèrement plus larges à mi-hauteur, induisant une taille de cristaux sensiblement inférieure. Aucun décalage des pics de diffraction vers des angles 2θ plus bas n'est perceptible, signifiant que le rapport Si/Al est préservé.

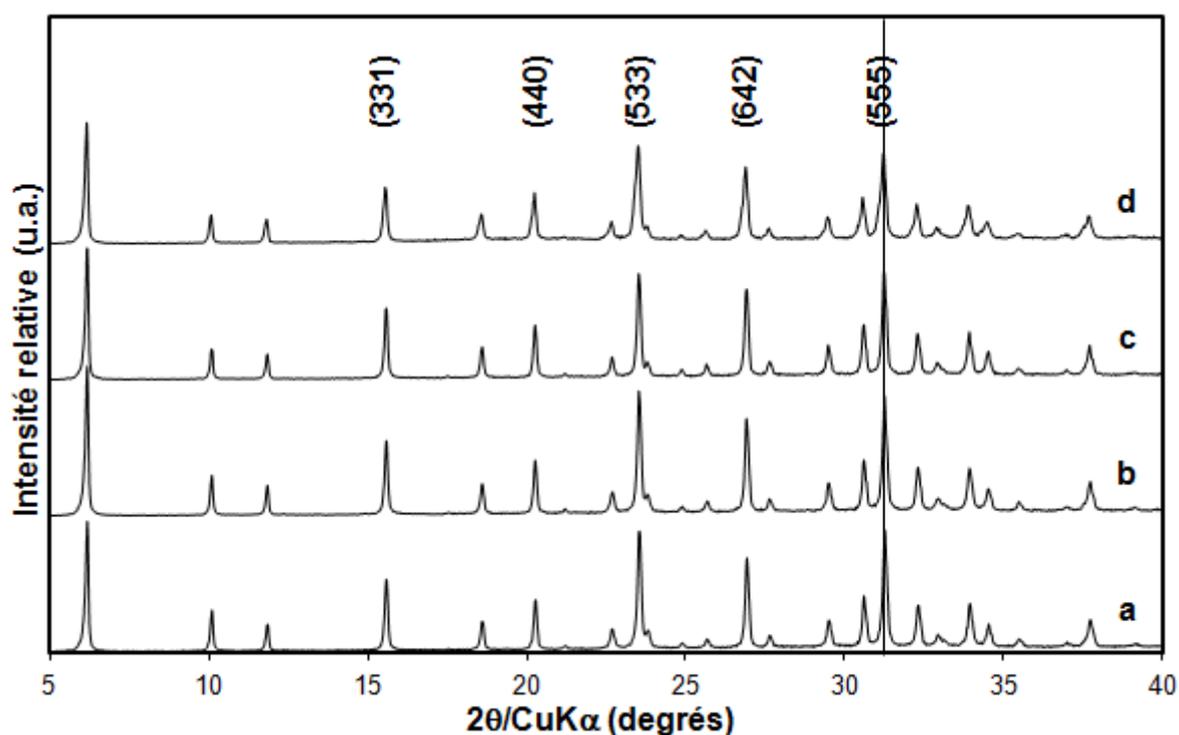


Fig.16: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de $C_1-N(C_{12})_3$ pour une teneur molaire $x=5.10^{-4}$ (a), 5.10^{-3} (b), 0,05 (c) et 0,5 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus en présence du bromure de tétradodécylammonium ($N(C_{12})_4$) à différentes teneurs sont présentés sur la **Figure 17**.

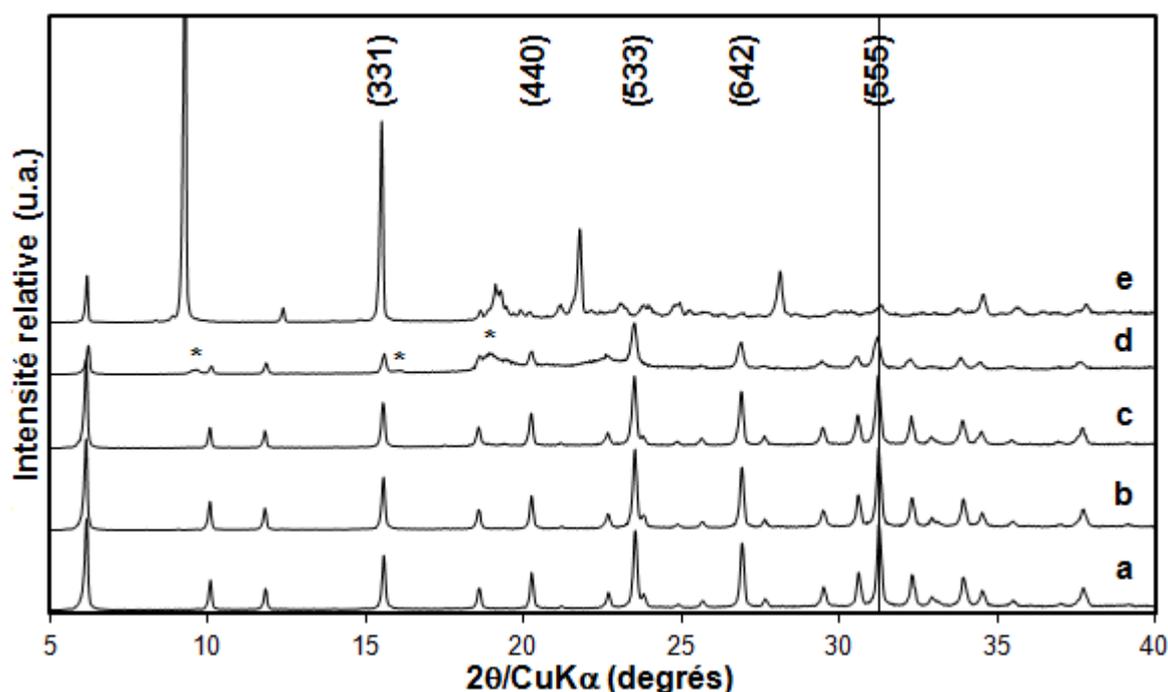


Fig.17: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de $N(C_{12})_4$ pour une teneur molaire $x=5.10^{-4}$ (a), 5.10^{-3} (b), 0,05 (c) et 0,5 (d) ainsi que du composé $N(C_{12})_4$ seul (e). Les pics de diffraction attribués au composé organique cristallisé sont indiqués par un astérisque. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Une teneur molaire x égale à 0,5 entraîne une forte chute du taux de cristallisation, alors égal à 50 % (**Fig 17.d**). Ces pics sont plus larges, indiquant que les cristaux issus du matériau sont de taille inférieure. Le rapport Si/Al de la charpente zéolithique semble constant malgré la présence du composé $N(C_{12})_4$ à forte teneur molaire x . En plus des pics de diffraction indexables dans le système cubique de la zéolithe Y de type structural FAU, plusieurs pics de diffraction supplémentaires apparaissent à la teneur en $N(C_{12})_4$ la plus élevée. Ces derniers caractérisent la présence du composé organique sous une forme cristallisée (**Fig 17.e**).

Les résultats présentés précédemment sont résumés dans le **Tableau 4** en termes de taux de cristallisation, de paramètre de maille a_0 ainsi que de rapport Si/Al. Généralement, une chute du taux de cristallisation est observée lorsque les cations ammonium quaternaire encombrant sont ajoutés au milieu réactionnel à des teneurs molaires x supérieures à 0,05. Cette chute est accompagnée d'une diminution du rapport Si/Al déterminé à partir du paramètre de maille selon la relation de Fitchner-Schmittler *et al.*⁴³ Ces observations conjointes sont attribuées au ralentissement de la cinétique de cristallisation induit par la présence de ces composés organiques. Il est également possible que ces cations ammonium quaternaire encombrant, chargés positivement, favorisent la formation ainsi que la stabilisation d'une charpente riche en aluminium.

Tab.4: Taux de cristallisation, paramètre de maille a_0 et rapport molaire Si/Al de zéolithes Y synthétisées sans composé organique et en présence des cations ammonium quaternaire encombrant ajoutés à différentes teneurs molaires x dans le gel de départ

Composé organique	Teneur molaire x	Taux de cristallisation (%)	a_0 (Å) ⁽¹⁾	Si/Al
Aucun	0	100	24,75	2,30
$C_1-N(C_8)_3$	0,01	98	24,76	2,24
$C_1-N(C_8)_3$	0,1	87	24,79	2,07
$C_1-N(C_8)_3$	1	64	24,85	1,77
$N(C_8)_4$	0,01	92	24,73	2,44
$N(C_8)_4$	0,1	95	24,76	2,24
$N(C_8)_4$	1	71	24,93	1,45
$C_1-N(C_{12})_3$	0,005	98	24,76	2,24
$C_1-N(C_{12})_3$	0,05	89	24,76	2,24
$C_1-N(C_{12})_3$	0,5	80	24,78	2,12
$N(C_{12})_4$	0,005	88	24,75	2,30
$N(C_{12})_4$	0,05	80	24,76	2,24
$N(C_{12})_4$	0,5	50	24,76	2,24

⁽¹⁾ Il convient de noter que la valeur moyenne de a_0 est approximée. En toute rigueur, a_0 est déterminée à la suite d'un raffinement du paramètre de maille ou à l'aide de logiciels ad-hoc

La taille ainsi que la morphologie des cristaux obtenus en présence des cations ammonium quaternaire encombrant ont été évaluées pour une teneur molaire x intermédiaire, égale à 0,1 dans le cas des composés organiques $C_1-N(C_8)_3$ et $N(C_8)_4$ et égale à 0,05 pour les composés organiques $C_1-N(C_{12})_3$ et $N(C_{12})_4$. En effet, les plus fortes teneurs induisent des matériaux comportant de la matière amorphe en forte quantité.

III.3.b.2 Distribution de taille des cristaux et morphologie

Des images de MEB sont présentées sur la **Figure 18**. Des cristaux de morphologie octaédrique, typique des zéolithes de type structural FAU, sont observés. Ces cristaux sont agglomérés au sein de larges dépôts de matière organique (**Fig 18.a,b,d**). Ces dépôts disparaissent après calcination : les matériaux calcinés sont alors uniquement composés de cristaux agglomérés (**Fig 18.c**).

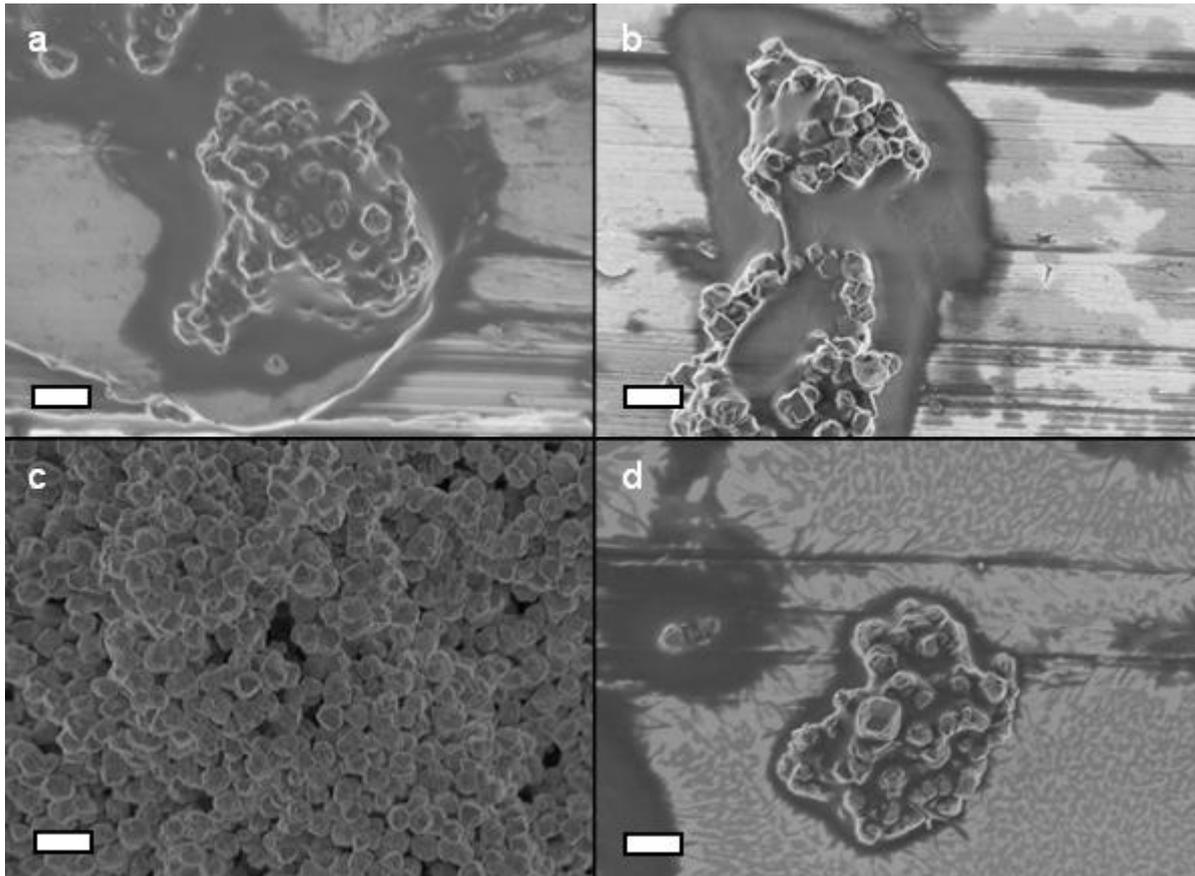


Fig.18: Images de MEB de zéolithes Y synthétisées en présence de $C_1-N(C_8)_3$ pour une teneur molaire $x=0,1$ (a), de $N(C_8)_4$ pour $x=0,1$ (b), de $C_1-N(C_{12})_3$ pour $x=0,05$ et après calcination (c) et de $N(C_{12})_4$ pour $x=0,05$ (d). L'échelle représente $1 \mu m$

Le **Tableau 5** présente l'étendue de la distribution de taille d'une population de 100 cristaux ainsi que leur taille moyenne. Une légère diminution de la taille moyenne des cristaux est observée, notamment en présence du composé $N(C_{12})_4$ (-20 %). Ceci est en adéquation avec l'élargissement des pics de diffraction observé par la technique de DRX.

Tab.5: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes Y synthétisées sans composé organique, et en présence des cations ammonium quaternaire encombrant, évaluées par MEB

Composé organique	Teneur molaire x	Étendue de la distribution de taille des cristaux (µm)	Taille moyenne (µm)
Aucun	0	0,3-0,55	0,45
C ₁ -N(C ₈) ₃	0,1	0,2-0,55	0,41
N(C ₈) ₄	0,1	0,2-0,65	0,47
C ₁ -N(C ₁₂) ₃	0,05	0,25-0,55	0,42
N(C ₁₂) ₄	0,05	0,2-0,5	0,37

Globalement, la réduction de la taille moyenne des cristaux accompagne la diminution du taux de cristallisation des zéolithes. Ainsi, l'ajout de cations ammonium quaternaire encombrant à des teneurs molaires x élevées provoque un ralentissement de la cinétique de cristallisation de la zéolithe Y synthétisée selon le protocole utilisé. Ces cations ammonium quaternaire encombrant, chargés positivement, favorisent la formation d'une charpente zéolithique sensiblement plus riche en aluminium.

III.3.c Utilisation de copolymères à distribution statistique

La littérature fait état de l'utilisation d'une nouvelle catégorie de composés organiques, les copolymère-blocs doublement hydrophiles (DHBC), afin de contrôler finement la morphologie ou la taille de différentes particules minérales.³⁰ Ces copolymères sont composés, comme leur nom l'indique, de deux blocs hydrophiles : un premier améliore la solubilité du système dans le milieu réactionnel étudié, pendant que le second interagit fortement avec la surface des particules minérales en solution.

Cette catégorie de composés organiques n'a à ce jour jamais été utilisé en synthèse de zéolithe. Pour les besoins de cette étude, deux copolymères à distribution statistique ont été spécialement conçus en collaboration avec l'équipe CPCP du laboratoire COBM de l'Université de Haute-Alsace. Le premier bloc est issu d'un monomère de type poly(oxyde d'éthylène) (POE), typiquement utilisé afin d'améliorer la solubilité des DHBC en milieu basique. Le second bloc, quant à lui, découle d'un monomère de type alkyltriméthylammonium (TMA). Le choix s'est porté sur ce type de groupement terminal du fait de la forte affinité électronique existant entre les cations tétraméthylammonium et la charpente de la zéolithe Y.⁴⁴⁻⁴⁵

Une représentation schématique des copolymères à distribution statistique utilisés est proposée sur la **Figure 19**. La différenciation entre les deux copolymères à distribution statistique réside dans leur degré de polymérisation en nombre DP_n, caractérisant le nombre moyen d'unités monomères constituant les copolymères. Ainsi, les composés organiques appelés par la suite COP(37) et COP(86) possèdent respectivement un degré de polymérisation en nombre égal à 37 et 86.

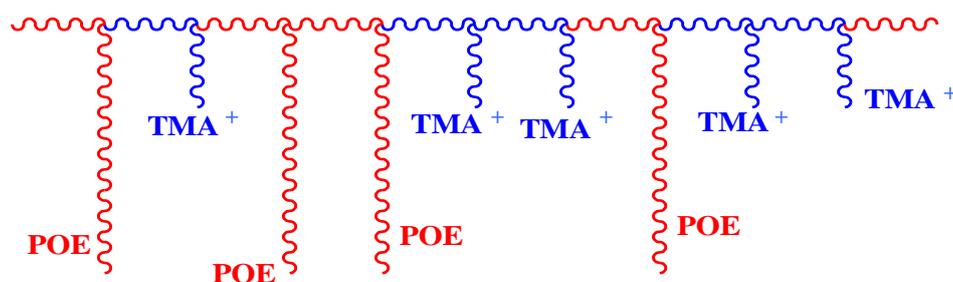


Fig.19: Représentation schématique des copolymères à distribution statistique utilisés au cours de cette étude⁴⁶

III.3.c.1 Étude par diffraction de rayons X des matériaux

Les deux copolymères, COP(37) et COP(86), ont été ajoutés à diverses teneurs molaires x comprises entre 1.10^{-3} et 0,5 (composition du gel de synthèse initial : $9 \text{ SiO}_2:0,4 \text{ Al}_2\text{O}_3:6 \text{ Na}_2\text{O}:150 \text{ H}_2\text{O}:x \text{ CO}$) dans les réacteurs de l'outil EHD, avant la préparation du mélange réactionnel. Les **Figures 20 et 21** présentent les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées en présence des copolymères COP(37) et COP(86), respectivement. Des diffractogrammes comparables à la zéolithe Y synthétisée sans composé organique en termes de taux de cristallisation, de rapport Si/Al et de largeur de pics de diffraction sont obtenus jusqu'à une teneur molaire x égale à 0,1. Au-delà, une chute brutale du taux de cristallisation survient, atteignant alors moins de 10 %. Ce faible taux de cristallisation semble provenir de la forte augmentation de la viscosité du gel provoquée par les copolymères à cette teneur molaire x , représentant près de 1 g de copolymère sur un volume de gel de synthèse de 3 mL.

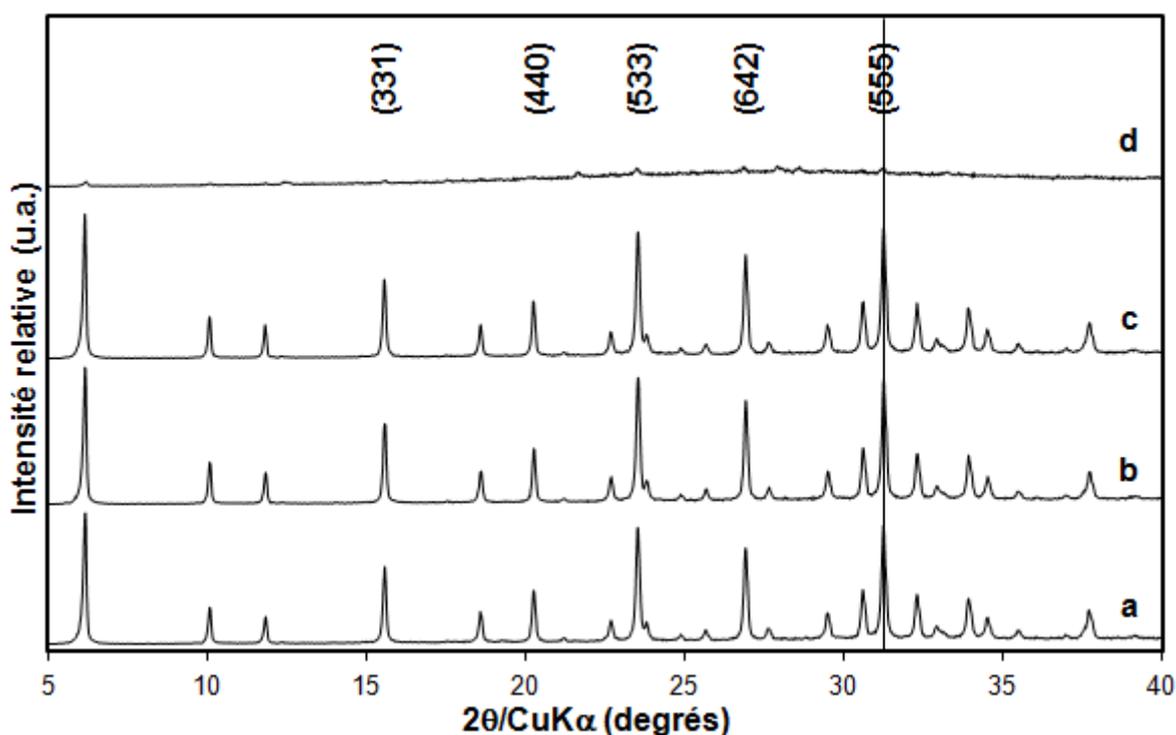


Fig.20: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de COP(37) pour une teneur molaire $x=1.10^{-3}$ (a), 0,01 (b), 0,1 (c) et 0,5 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

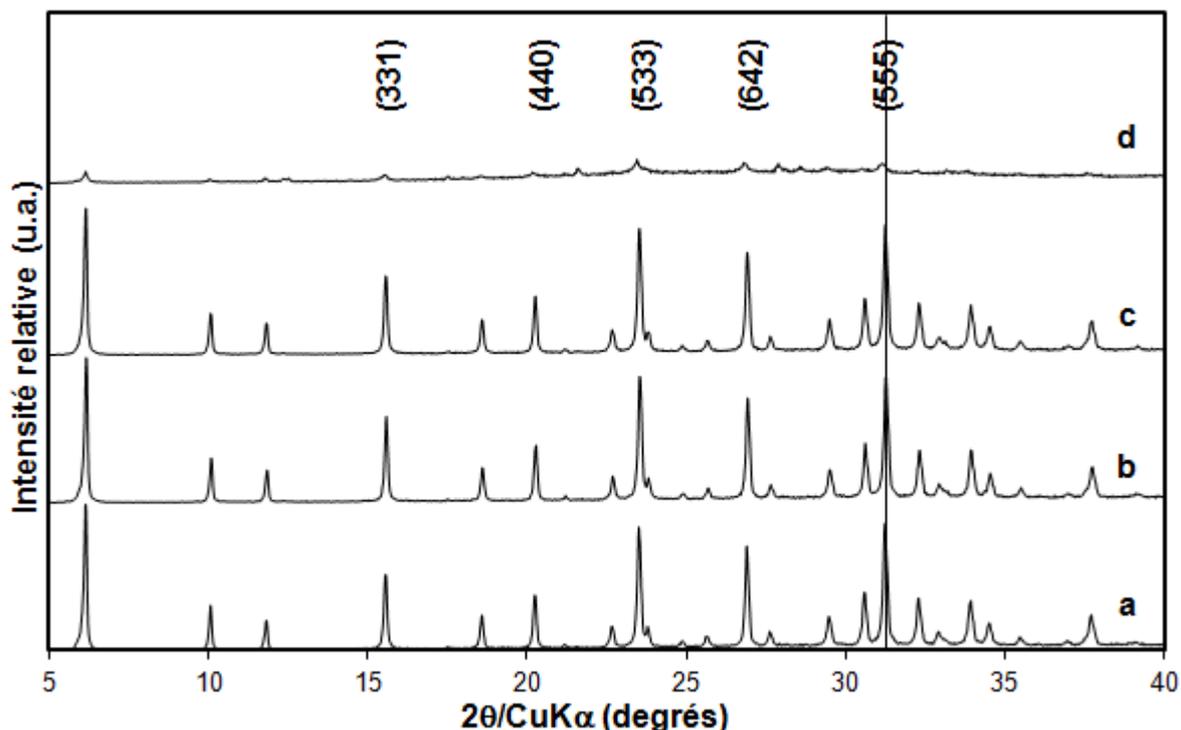


Fig.21: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de COP(86) pour une teneur molaire $x=1.10^{-3}$ (a), 0,01 (b), 0,1 (c) et 0,5 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Le **Tableau 6** regroupe les différentes données extraites des diffractogrammes de rayons X. Jusqu'à une teneur molaire x égale à 0,1, les taux de cristallisation observés sont comparables à un échantillon parfaitement cristallisé pour les deux copolymères. Les rapports Si/Al relevés sont comparables à la zéolithe Y de référence. Un matériau essentiellement amorphe est obtenu à une teneur molaire x en copolymères supérieure ou égale à 0,5. La faible résolution des pics de diffraction visibles empêche toute détermination précise du paramètre de maille a_0 et du rapport Si/Al.

Tab.6: Taux de cristallisation, paramètre de maille a_0 et rapport molaire Si/Al de zéolithes Y synthétisées sans composé organique et en présence des copolymères à distribution statistique ajoutés à différentes teneurs molaires x dans le gel de départ

Composé organique	Teneur molaire x	Taux de cristallisation (%)	a_0 (Å) ⁽¹⁾	Si/Al
Aucun	0	100	24,75	2,30
COP(37)	0,01	95	24,75	2,30
COP(37)	0,1	96	24,75	2,30
COP(37)	0,5	6	N.d.	N.d.
COP(86)	0,01	94	24,74	2,37
COP(86)	0,1	97	24,76	2,24
COP(86)	0,5	9	N.d.	N.d.

N.d. = non déterminé

⁽¹⁾ Il convient de noter que la valeur moyenne de a_0 est approximée. En toute rigueur, a_0 est déterminée à la suite d'un raffinement du paramètre de maille ou à l'aide de logiciels ad-hoc

Il conviendra par la suite de prolonger la durée de synthèse hydrothermale à une teneur molaire en copolymères COP(37) et COP(86) égale à 0,5, afin de vérifier s'il s'agit d'un ralentissement de la cinétique de cristallisation, ou de son blocage total.

III.3.c.2 Distribution de taille des cristaux et morphologie

L'influence de ces deux copolymères sur la taille des cristaux, à une teneur molaire x en copolymères égale à 0,1, a été étudiée par MEB. La **Figure 22** présente deux images de MEB des zéolithes obtenues. Des cristaux de morphologie octaédrique, bien définis et peu agglomérés sont obtenus. Il convient de noter l'absence d'agglomérats de matière organique au sein des matériaux.

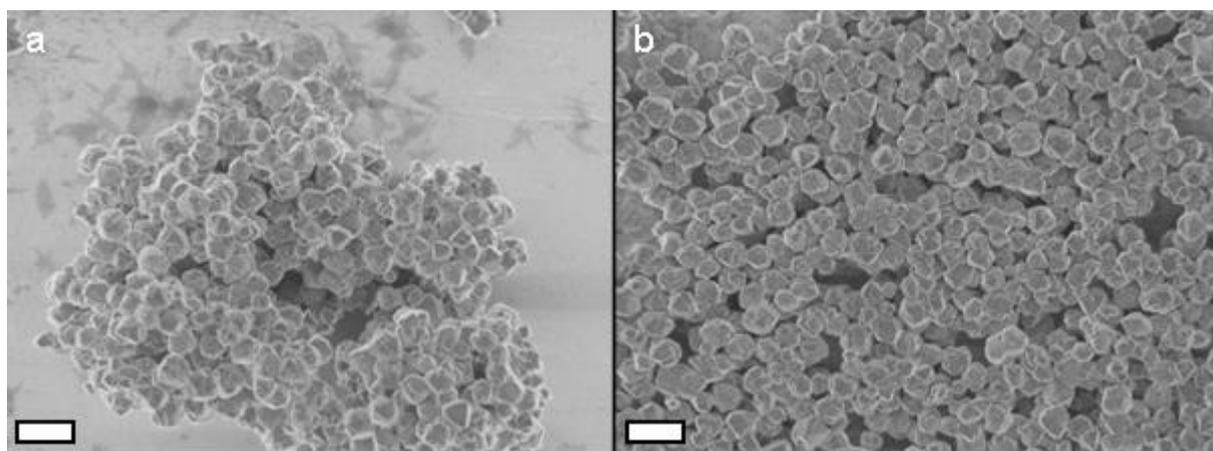


Fig.22: Images de MEB de zéolithes Y synthétisées en présence de COP(37) (a) et de COP(86) (b) pour une teneur molaire $x=0,1$. L'échelle représente 1 μm

Le **Tableau 7** dresse le bilan de l'étendue de la distribution de taille des cristaux formés en présence d'un des deux copolymères, ainsi que leur taille moyenne. Il apparaît que ces copolymères induisent une étendue de la distribution de taille plus large des cristaux, mais cette distribution reste centrée entre 0,45 et 0,5 μm . Ainsi, des tailles moyennes de cristaux comparables à la zéolithe Y synthétisée sans composé organique sont observées.

Tab.7: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes Y synthétisées sans composé organique, et en présence des copolymères à distribution statistique, évaluées par MEB

Composé organique	Teneur molaire x	Étendue de la distribution de taille des cristaux (μm)	Taille moyenne (μm)
Aucun	0	0,3-0,55	0,45
COP(37)	0,1	0,25-0,65	0,48
COP(86)	0,1	0,15-0,65	0,46

Les techniques de MEB ainsi que de diffraction de rayons X mettent en évidence la faible influence des deux copolymères à distribution statistique sur la taille des cristaux de zéolithe Y formés, sur le rapport Si/Al de leur charpente zéolithique ainsi que sur leur taux de cristallisation jusqu'à une valeur seuil au-delà de laquelle un matériau majoritairement

amorphe est obtenu. Il semblerait ainsi que les groupements alkyltriméthylammoniums présents n'interagissent que peu avec les cristaux de zéolithe Y en formation. Lors d'une étude ultérieure il conviendra de définir d'autres copolymères possédant des groupes fonctionnels plus favorables à une interaction électrostatique avec la zéolithe Y.

III.3.d Caractérisations complémentaires

Les caractéristiques texturales ainsi que la teneur en matière organique occluse ont été évaluées pour trois des zéolithes préalablement synthétisées et comparées à la zéolithe Y de référence. Les zéolithes Y sélectionnées ont été synthétisées en présence des composés $C_1-N(C_8)_3$ à une teneur molaire x égale à 0,1 ; $N(C_{12})_4$ à une teneur molaire x égale à 0,05 et COP(37) à une teneur molaire x égale à 0,1.

III.3.d.1 Analyses thermiques

Les courbes issues des analyses thermogravimétriques des différents matériaux non-calcinés sont présentées sur la **Figure 23**. Une première perte de masse, de l'ordre de 25 % (à l'exception de la zéolithe Y synthétisée en présence du composé $N(C_{12})_4$) est caractérisée en analyse thermique différentielle (non présentée) par un massif endothermique en-deçà de 250°C et correspond à l'eau physisorbée. Au-delà de 250°C, plusieurs pics exothermiques démontrent une contribution majeure de la combustion de la matière organique sur la perte de masse observée.

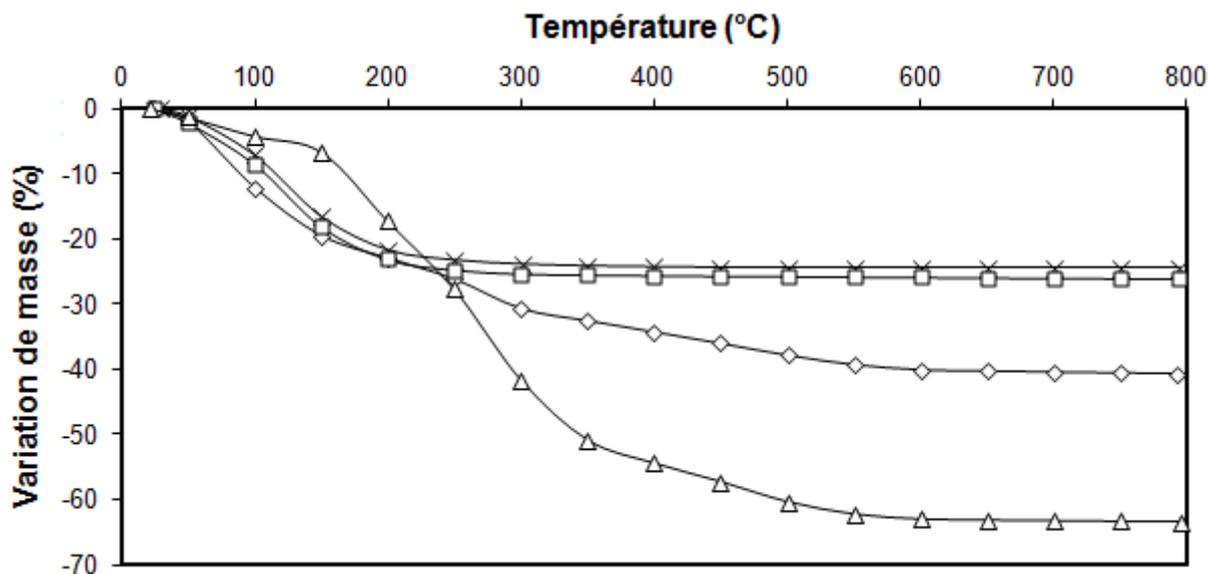


Fig.23: Courbes ATG de zéolithes Y non-calcinées synthétisées sans composé organique (croix) et en présence du composé $C_1-N(C_8)_3$ pour une teneur molaire $x=0,1$ (losange), $N(C_{12})_4$ pour $x=0,05$ (triangle) et COP(37) pour $x=0,1$ (carré)

Les analyses ATG-ATD de la zéolithe Y synthétisée en présence du copolymère COP(37) sont comparables à celles de la zéolithe Y synthétisée sans composé organique, à 0,5 % de perte de masse près. Ainsi, il n'y a pas de copolymère occlus dans la zéolithe, ou à des quantités négligeables. Ceci confirme l'absence d'influence des copolymères à distribution statistique. En revanche, d'importantes pertes de masse sont observées dans le cas des deux

cations ammonium quaternaire encombrant, conformément aux analyses effectuées par microscopie électronique à balayage qui ont révélé que les matériaux présentent une forte quantité d'agglomérats de matière organique. Ainsi, des pertes de masses de 15 et de 36 % massique sont respectivement observées pour les composés $C_1-N(C_8)_3$ ($x=0,1$) et $N(C_{12})_4$ ($x=0,05$).

III.3.d.2 Caractéristiques texturales

Après calcination, ces mêmes matériaux ont été analysés par physisorption d'azote. La **Figure 24** présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues. Des isothermes d'adsorption de type I, typique des matériaux microporeux, sont observées pour chacun des matériaux. Les caractéristiques texturales des matériaux synthétisés en présence des trois différents composés organiques sont comparables à une zéolithe Y synthétisée sans composé organique.

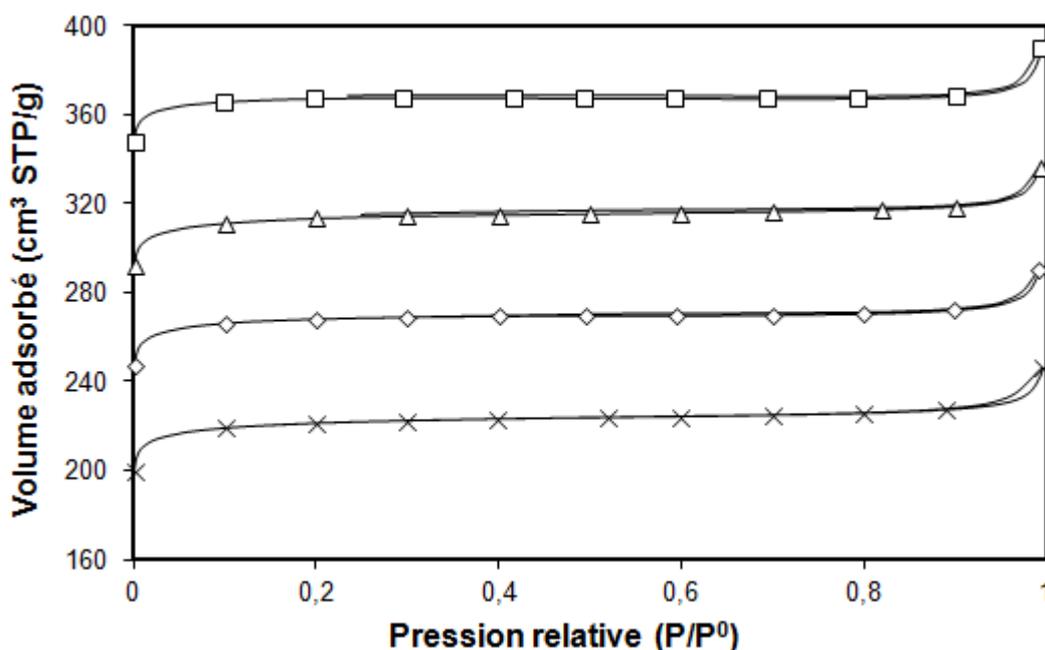


Fig.24: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de zéolithes Y calcinées synthétisées sans composé organique (croix) et en présence des composés $C_1-N(C_8)_3$ pour une teneur molaire $x=0,1$ (losange), $N(C_{12})_4$ pour $x=0,05$ (triangle) et COP(37) pour $x=0,1$ (carré). Les isothermes sont décalées verticalement de $50 \times n \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ($n = 0, 1, 2 \text{ et } 3$)

Le **Tableau 8** présente les caractéristiques texturales des matériaux, déterminées à partir des isothermes d'adsorption. Comme la similarité des isothermes le laisse présager, ces propriétés sont similaires pour l'ensemble des zéolithes. Des surfaces spécifiques légèrement supérieures sont obtenues en présence des composés organiques. Ainsi, les composés organiques issus des deux catégories précédemment étudiées, les cations ammonium quaternaire encombrant et les copolymères à distribution statistique, ont peu d'influence sur les caractéristiques texturales des cristaux de zéolithe obtenus.

Tab.8: Caractéristiques texturales de zéolithes Y calcinées synthétisées sans composé organique, et en présence des composés $C_1-N(C_8)_3$, $N(C_{12})_4$ et COP(37)

Composé organique	Teneur molaire x	S_{BET} (m ² /g)	$S_{externe}$ (m ² /g)	$V_{micro.}$ (cm ³ /g)
Aucun	0	731	10	0,33
$C_1-N(C_8)_3$	0,1	792	3	0,33
$N(C_{12})_4$	0,05	774	9	0,33
COP(37)	0,1	792	5	0,33

La surface spécifique est évaluée à partir de la branche d'adsorption, à une pression relative P/P^0 comprise entre 0,1 et 0,3. Le volume microporeux ainsi que la surface externe sont déterminés par la méthode "t-plot"

III.3.e Utilisation de polycations et d'acides aminés

L'influence des deux dernières catégories de composés organiques définies, les polycations et les acides aminés, sur les caractéristiques texturales ainsi que sur la taille des cristaux de zéolithe Y a été étudiée en détail. Ces deux catégories ont permis d'obtenir des résultats intéressants, présentés dans le cadre d'un projet de publication. Cette publication est présentée ci-après.

III.3.e.1 Résumé et publication

Les films de zéolithes sont généralement synthétisés par la méthode d'ensemencement et de croissance secondaire. Dans un premier temps, le support est plongé dans solution aqueuse de polycations de façon à leur conférer une charge positive. À la surface de ce support chargé positivement, des nanocristaux de zéolithe (chargés négativement) sont déposés grâce à des interactions électrostatiques. La croissance de ces nanocristaux a lieu enfin par synthèse hydrothermale.⁴⁷⁻⁴⁸ Au cours d'une étude précédente un des polycations communément utilisés, le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMA) a également été utilisé lors de la synthèse d'une zéolithe X (FAU).⁴⁹ Les auteurs rapportent la génération d'une mésoporosité à la surface des cristaux, qui résulterait de l'auto-assemblage de nanocristaux de zéolithe X durant la synthèse hydrothermale (voir chapitre I.4.c.2.iii). Cependant, seule une preuve de la mésoporosité de surface est présentée, ne suffisant pas à elle seule à prouver le mécanisme de formation des mésopores.

La L-lysine est un acide aminé possédant deux groupements amine, ce qui en fait un des acides aminés les plus basiques parmi les 22 existants. Cet acide aminé a été utilisé avec succès afin d'inhiber la croissance de particules de silice au-delà de 10 nm, par adsorption sur leur surface.⁵⁰⁻⁵¹ Très récemment, la L-lysine a également été utilisée afin de contrôler finement la taille de cristaux de silicalite-1 (MFI) entre 50 et 100 nm.⁵² Cependant, ce composé organique n'a jamais été utilisé au cours de la synthèse d'une zéolithe aluminosilicate, telle que la zéolithe Y (FAU), malgré le fait qu'il démontre une forte interaction électrostatique avec cette zéolithe.⁵³⁻⁵⁴

Ainsi, cette étude a évalué l'influence de ces deux catégories de composés organiques, les polycations et les acides aminés, sur les caractéristiques texturales et sur la taille des cristaux de zéolithe Y formés. La L-lysine, ainsi que quatre polycations de type PDADMA et de différentes masses molaires ont été utilisés. Une représentation schématique est donnée sur la **Figure 25**. Ces composés organiques ont été ajoutés à diverses teneurs molaires x comprises entre 1.10^{-3} et 2 dans les réacteurs de l'outil EHD, avant la préparation du mélange réactionnel suivant le protocole indiqué antérieurement. La L-lysine conduit à une inhibition de croissance des cristaux de l'ordre de 30%, agglomérés sous forme d'objets zéolithiques sphériques de taille micrométrique. Le taux de cristallisation n'est pas impacté par la présence de cet acide aminé à cette teneur molaire. L'addition de PDADMA dans le gel de synthèse résulte en l'élaboration de particules mésoporeuses riches en silice, agglomérées sur la surface des cristaux de zéolithe et diminuant le taux de cristallisation du matériau. La taille des mésopores est comprise entre 3 et 5 nm.

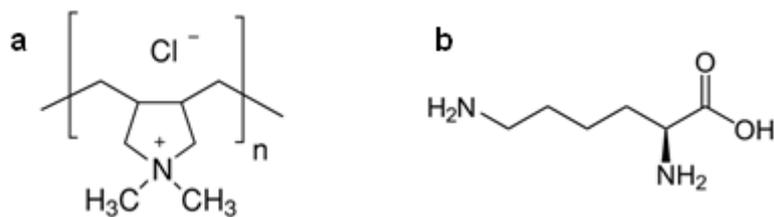


Fig.25: Représentation schématique des polycations de type PDADMA (a) et de la L-lysine (b)

The Influence of L-lysine and PDADMA on the Crystal Size and Porosity of Zeolite Y

Jérémy Dhainaut^{1,2}, T. Jean Daou^{2,*}, Nicolas Bats¹, Bogdan Harbuzaru¹, Grégory Lapisardi¹, Loïc Rouleau¹, Joël Patarin²

¹IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, Solaize, France

²Univ de Haute Alsace (UHA), CNRS, Équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) LRC 7228, Mulhouse, France

Abstract

The influence of L-lysine, one of the most basic amino acids, and poly(diallyldimethylammonium) (PDADMA) poly(cations) with different molecular weights on the zeolite Y crystal size and porosity was evaluated by using a high-throughput experiment (HTE) approach, allowing the exploration of a wide range of organic compound concentrations under the same experimental conditions. Depending on their nature and molecular weight, the increased concentration of these organic compounds into the synthesis gel gradually delays the crystallization of the zeolite Y. An intermediate molar content of the amino acid (1 L-lysine:9 SiO₂) led to slight decrease of the crystallization rate and a significant reduction of the crystal size down to 300 nm. Thus, the L-lysine is assumed to act as a growth inhibitor. Moreover, an intercrystalline mesoporosity is generated from the agglomeration of small crystals. The addition of poly(cations) to the synthesis gel results in the creation of silica-rich mesoporous particles aggregated on larger zeolite crystals. The PDADMA is mainly located in the silica-rich particles and favor their formation along with their mesoporosity. The larger crystal size is attributed to the inhibition of the nucleation process by the poly(cations).

Keywords: FAU zeolite ; High-throughput synthesis ; Crystal size control ; Mesopore generation

1. Introduction

Zeolites, crystalline materials with a controlled porosity, are obtained by the polymeric combination of TO₄ tetrahedra, T being either silicon or aluminum elements. The incorporation of the latter element into zeolite frameworks induces the generation of an intrinsic Brønsted acidity which, coupled with a typical high thermal stability, are responsible for their interesting adsorption, diffusion and catalytic properties [1]. Over the past century about 200 different zeolite structures were discovered, but so far only a few have found an industrial application [2-6]. It is the case of zeolite Y, exhibiting a FAU-type structure with a three dimensional porosity, 12 membered rings windows and a silicon to aluminum molar ratio (Z) in the range of $1.5 \leq Z \leq 2.5$. Its pseudo-linear channels facilitate the diffusion of bulk hydrocarbons while its supercages act as nanoreactors adapted for hydrocarbon cracking. Still, important diffusion restrictions occur inside its porosity, motivating both industry and research fields to find new stable zeolite structures with larger pores and to improve the diffusion inside existing zeolite crystals [7].

There are two ways to improve this diffusion: the first is to generate an intracrystalline mesoporosity under acidic conditions or hydrothermal treatments (dealumination), under basic conditions (desilication) or by using sacrificial templates with a controlled size during the zeolite synthesis [8-11]. The second and most effective way is to decrease the typically micrometric crystals size below 100 nm. Such materials have an exalted specific surface area and an increased accessibility of their inner acid sites which, in turn, implies enhanced catalytic properties [12-20]. By shortening 10 times the diffusion pathway of a zeolite, one may multiply the hydrocarbon diffusion coefficient by a factor comprised between 3 and 10 and thus, inhibit the overcracking [21].

To obtain nanozeolites, the nucleation step should prevail on the growth step. Several synthesis methods were developed for this purpose over the last years. The most outlined is the clear solution method, where high water/hydroxide anion molar ratio and large quantities of structure-directing agents in their OH-form are used to avoid the gelification of the synthesis solution,

and thus the condensation of nuclei in solution [12,22-24]. It allows the formation of well-distributed nanocrystals, but the yield is typically low, below 12 wt% in the case of FAU-type zeolites. At the opposite, it is also possible to provoke a burst of nucleation, at the expense of the growth step, by using low water/hydroxide anion molar ratio but the crystal size distribution is broader, and crystal agglomeration occurs [12,25-26]. The temperature of those two methods is usually moderated, to favor the nucleation. A third method, based on the synthesis of zeolites in confined space such as mesoporous materials, thermoreversible polymers or different inverse microemulsion systems, allows to recover nanocrystals with a tailorable maximal size [27-29]. But as before, agglomeration of crystals with a broad size distribution is observed. Thus, zeolite nanocrystals synthesis did not reach yet ripeness and numerous problems persist, restraining their use at the industrial scale.

Generally, organic compounds are widely used, sometimes even in industry, to finely control the morphology, polymorphism, agglomeration or size of several mineral particles [30-32]. In zeolite synthesis, organic compounds are mostly used to specifically direct the formation of one crystalline structure: in that case, they are called structure-directing agents. Sometimes they can also have the opposite effect, blocking the crystallization of one or several undesired structure types. Thus, a low concentration of hexamethonium cations can inhibit the crystallization of a MFI-type zeolite, and some of the organic dyes, such as crystal violet or acriflavine, can be adsorbed specifically at the surface of crystals from an initial mixture of zeolites A (LTA), P (GIS), X and Y (FAU), directing the formation of a unique structure [33-34]. But so far, a systematic study of their effect on zeolites, particularly for size control, was rarely performed or was concluded in a low impact [35-37].

L-lysine is an amino acid with two amino groups, which makes it one of the most basic of the 22 amino acids. It was successfully used to inhibit the size of silica nanoparticles above 10 nm by adsorption on their surface [38-39]. Very recently, L-lysine also led to a size control of silicalite-1 (MFI) crystals between 50 and 100 nm [40]. To our knowledge, this amino acid was never used during the synthesis of an aluminosilicate such as zeolite Y (FAU), although that its strong affinity with FAU-type zeolite frameworks was already reported, giving a clue of a possible growth inhibitor effect [41-42].

Zeolite films are usually produced from a layer-by-layer assembly of zeolite seeds or nanocrystals, bounded by strong electrostatic interactions generated by poly(cations) [43-44]. One of these poly(cations), the poly(diallyldimethylammonium) chloride (PDADMA), was also used during the synthesis of a FAU-type zeolite X in a previous study [45]. The authors observed the generation of a mesoporosity which would result from the auto-assembly of zeolite X nanocrystals, the complete aggregation being limited by the presence of the poly(cation) between the nanocrystals. Nevertheless, only a proof of a surface mesoporosity was supplied.

Thus, this study aims to better understand the influence of both L-lysine and PDADMA on zeolite Y crystal size and

mesoporosity, by using a high-throughput experiment (HTE) approach allowing the exploration of a wide range of organic compound concentrations in parallel and in the same conditions.

2. Experimental

2.1. Synthesis of zeolite Y

L-lysine (Alfa Aesar, 98%) and poly(diallyldimethylammonium) chloride of various molecular weights (Aldrich) were used as purchased. Hereafter the different PDADMA will be named PDADMA-1 (molecular weight below 100.000 g/mol), PDADMA-2 (100.000 to 200.000 g/mol), PDADMA-3 (200.000 to 350.000 g/mol) and PDADMA-4 (400.000 to 500.000 g/mol) for convenience. The gel preparations and hydrothermal syntheses were performed using a Tecan Freedom EVO liquid handling robot and a Top Industry high-throughput heated and stirred multi-autoclave unit (100 Monel autoclaves, 5 mL), respectively. First, an appropriate amount of organic compound was homogenized in 0.37 mL of deionized water, in the autoclave. 1.057 mL of a 20 wt% aqueous solution of sodium hydroxide (Prolabo, 99 %), followed by 0.756 mL of a 4 wt% aqueous solution of sodium aluminate (Carlo Erba, 56 % Al_2O_3 , 37 % Na_2O) were then added under magnetic stirring. Finally, 0.817 mL of a Ludox AS-40 colloidal silica (Aldrich, 40 % in water) was added dropwise to the mixture, giving the following gel molar composition: $9 \text{ SiO}_2:0.4 \text{ Al}_2\text{O}_3:6 \text{ Na}_2\text{O}:x \text{ OC}:150 \text{ H}_2\text{O}$; with $x = 0.05$ to 2 when OC (organic compound) = L-lysine and $x = 1.10^{-4}$ to 1.10^{-2} when OC = PDADMA. The gel was stirred at 200 rpm during 18 hours, prior to be heated at 100°C for 6 hours under static conditions. After synthesis the product was filtrated, washed with deionized water several times and dried overnight at 100°C. The organic compounds were finally removed by calcination in a muffle furnace at 550°C during 8 hours in air.

2.2. Characterization

Wide-angle powder X-ray diffraction patterns were collected on a Bruker D4 Endeavor diffractometer equipped with $\text{CuK}\alpha$ monochromatic radiation source (40 kV, 40 mA). Diffraction patterns in the 5-40° region were recorded with a 0.02° step size (step time = 1 s) and a variable slit mode. The intensity distribution was recalculated to simulate a fixed slit mode, and after background subtraction diffraction peak intensities in the 19-32° 2θ range (d_{hkl} (FAU) = 440, 533, 642 and 555) were used to determine the crystallization rate (τ) of the as-synthesized powder with an accuracy of ± 5 %, by comparison to the peak intensities of the best crystallized zeolite Y sample prepared in this work. The refinement of the unit cell parameters was performed using the Eva Solid Solutions v 16.0 software and knowing that FAU-type zeolites crystallize in a cubic system. The formula proposed by Fitchner-Schmittler et al. [46], linking the unit cell parameter of a FAU-type zeolite to its silicon to aluminum molar ratio, was applied. The synthesized materials were also analyzed using a Jeol JSM-6340F scanning electron microscope, under an acceleration voltage of 1 kV. Samples were prepared by depositing a drop of solution containing the sample in ethanol on an aluminum mounting.

Transmission electron microscopy images were realized using a Jeol JEM-2100F microscope equipped with a JEOL EX-2300-BU energy dispersive spectrometer under an acceleration voltage of 200 kV. For EDX mapping, the sample was tilted by 7° and the analysis lasted 30 seconds. The samples were embedded in an epoxide-type resin (EPON) block and cured at 60°C during 48 hours. The block was then sliced up by a microtome to produce 70 nm-thick sections following a method reported elsewhere [47]. Thermogravimetric analysis was carried out using a TA Instrument SDT 2960 thermoanalyzer between the room temperature and 1073 K, at a heating rate of 5 K/min. Reconstituted air (80 % N₂ and 20 % O₂) with a flow rate of 1 L/h was used during measurement. Nitrogen sorption measurements were performed at 77 K on a Micromeritics ASAP 2010 apparatus. Samples were degassed at 350°C during 10 hours prior analysis. Surface area was calculated according to the BET method. Pore volume and external surface were determined using the t-plot method.

3. Results and discussion

The Tab. 1 shows the relation between the molar content of the different organic compounds in the synthesis gel and the crystallization rate of the material obtained. An initial decline of the material crystallization rate ($\tau = 70\text{--}80\%$) was observed. At this point, the organic compounds reach a critical molar content ($x = 0.001$ for PDADMA and $x = 1$ for L-lysine) impacting the nucleation process. Interestingly, a good correlation is observed between the use of PDADMA poly(cations) at different molar

Table 1

Influence of the molar content (x) of the organic compound (OC) in the initial synthesis gel on the crystallization rate (τ) and Si/Al molar ratio of the as-synthesized FAU-type zeolites.

OC	x	τ (%)	a_0 (Å)	Si/Al
None	0	100	24.745(2)	2.34
PDADMA-1	0.0001	90	24.744(7)	2.35
PDADMA-1	0.001	78	24.737(6)	2.39
PDADMA-1	0.005	62	24.701(7)	2.65
PDADMA-2	0.0001	91	24.732(4)	2.42
PDADMA-2	0.001	82	24.745(8)	2.33
PDADMA-2	0.005	46	24.546(18)	4.46
PDADMA-3	0.0001	98	24.728(2)	2.45
PDADMA-3	0.001	71	24.730(10)	2.44
PDADMA-3	0.005	23	24.582(15)	3.89
PDADMA-4	0.0001	92	24.748(4)	2.32
PDADMA-4	0.001	68	24.711(10)	2.57
PDADMA-4	0.005	25	24.642(36)	3.17
L-lysine	0.5	100	24.709(7)	2.59
L-lysine	1	88	24.700(10)	2.66
L-lysine	1.5	33	24.663(13)	2.98
L-lysine	2	0	N.d.	N.d.

N.d. = not determined. The standard deviation is indicated in brackets.

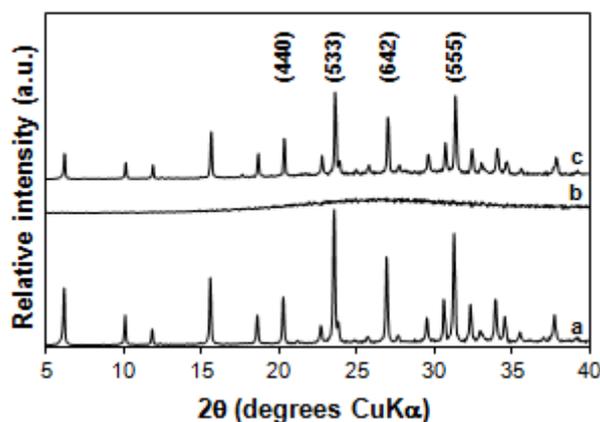


Fig. 1. Wide-angle XRD patterns of the as-synthesized FAU-type zeolites obtained in the presence of L-lysine, after 6 hours and $x = 1$ (a), after 6 hours and $x = 2$ (b) and after 4 days and $x = 2$ (c). The main diffraction peaks are indicated.

contents x and molecular weights and the properties of the zeolite obtained. More precisely, by increasing the molar content x or the molecular weight of the poly(cation), the concentration of tetraalkylammonium functions is proportionally raised. Beyond the critical molar content, those functions are expected to provoke an inhibition of the crystallization rate by complexing the silicon species in solution. This observation was already reported when using benzene-1,2-diol in a synthesis gel of silicalite-1 zeolite, leading to the formation of single crystals [48]. When using the amino acid, a slight drop of the crystallization rate ($\tau = 88\%$) occurs at the critical molar content ($x = 1$), leading to an amorphous material ($\tau = 0\%$) when twice the molar content ($x = 2$) is added. The corresponding XRD pattern is given in Fig.1b. However, by increasing the synthesis time up to 4 days a well-crystallized FAU-type zeolite is obtained. Thus, addition of L-lysine does not involve a total inhibition of crystallization, but rather delays the crystallization

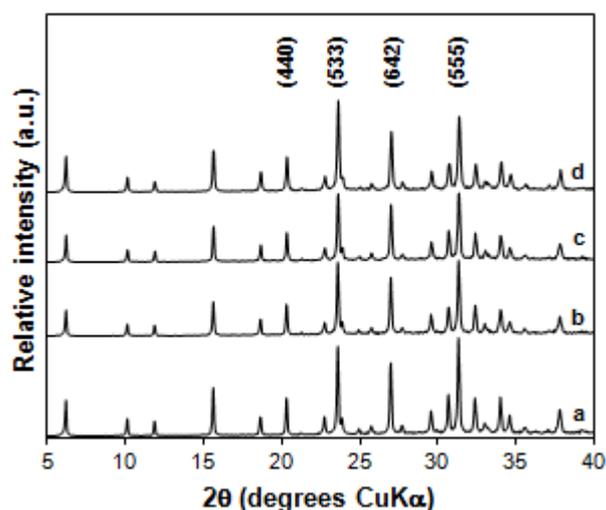


Fig. 2. Wide-angle XRD patterns of the as-synthesized FAU-type zeolites obtained in the absence of organic compound (a), and in the presence of PDADMA-1 ($x=0.001$) (b), PDADMA-4 ($x=0.001$) (c) and L-lysine ($x=1$) (d). The main diffraction peaks are indicated.

kinetic. In the meantime, this organic compound inhibits the growth process since FAU-type zeolite crystals of a smaller size were observed, as seen below.

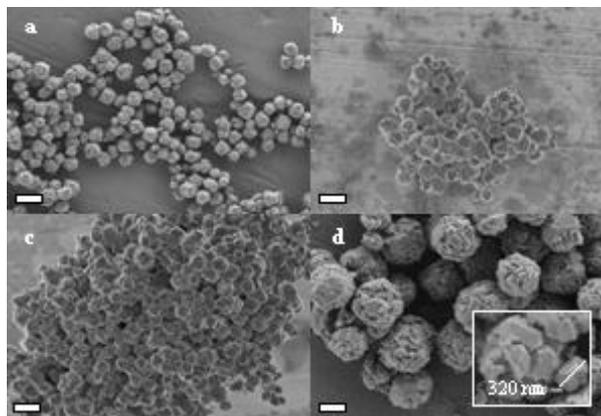


Fig. 3. SEM images of the as-synthesized FAU-type zeolites obtained in the absence of organic compound (a), and in the presence of PDADMA-1 ($x=0.001$) (b), PDADMA-4 ($x=0.001$) (c) and L-lysine ($x=1$) (d). The scale bar represents 500 nm.

Zeolites with a relative crystallization rate of at least 70 % and including the highest content of the different organic compounds ($x = 0.001$ for PDADMA and $x = 1$ for L-lysine) were further characterized. Their diffraction patterns, presented in Fig. 2, are characteristic of a FAU-type zeolite with no other crystalline phase detected. Silicon to aluminum molar ratios determined from the refinement of the unit cell parameters are reported in Tab. 1. The presence of an organic compound involves a slightly higher Si/Al molar ratio, meaning either a higher integration of silicon or a lower integration of aluminum in the zeolite framework.

The morphology and size of the crystals were evaluated by SEM images. Well-shaped cubic crystals, typical of a FAU-type zeolite can be observed for the reference sample synthesized in the absence of organic compound (Fig. 3.a). The presence of poly(cations) in the synthesis gel induces some defects, even if the cubic shape is mostly retained (Fig. 3.b-c). When L-lysine is used, spherical micrometric agglomerates of small elongated crystals are observed instead (Fig. 3.d). The crystal size range and average size are indicated in Tab. 2. Compared to the reference sample, zeolite crystals obtained in the presence of poly(cations) are up to 26 % bigger. Herein no growth inhibitor

Table 2

Range size distribution and average size of a population of 100 crystals of the FAU-type zeolites, deduced from SEM images.

OC	x	Range size / average (nm)
None	0	350-550 / 442
PDADMA-1	0.001	350-750 / 558
PDADMA-2	0.001	250-650 / 480
PDADMA-3	0.001	250-650 / 454
PDADMA-4	0.001	350-700 / 509
L-lysine	1	200-450 / 308

effect is observed, but instead and as mentioned above poly(cations) seem to complex the silicon species in solution, leading to a decrease of the nuclei concentration and thus to an increase of the obtained crystals size. However, when using L-

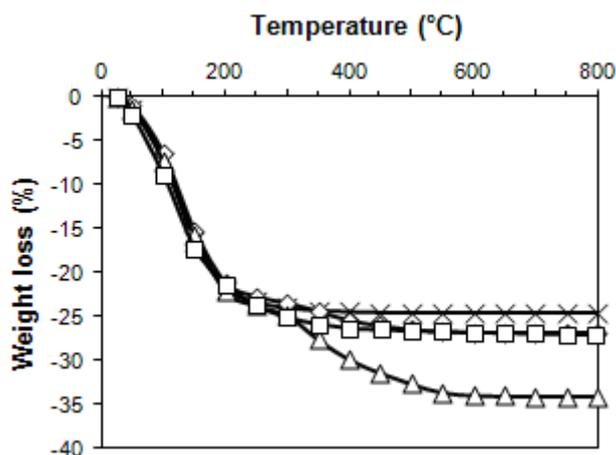


Fig. 4. Thermal analyses of the as-synthesized FAU-type zeolites obtained in the absence of organic compound (cross), and in the presence of PDADMA-1 ($x=0.001$) (rhombus), PDADMA-4 ($x=0.001$) (triangle) and L-lysine ($x=1$) (square).

lysine up to 30 % smaller zeolite crystals are obtained, with an average size of about 300 nm. Zeolite crystals seem to be sensible to the presence of this amino acid, causing their growth inhibition by adsorption on their surface as reported in the case of silica nanoparticles [38-39].

The effective presence of the different organic compounds in the as-synthesized materials was monitored by thermal analysis as shown in Fig. 4. For each material, a first 25 wt% loss is observed between 25 and 250°C, corresponding to water desorption. This value is typical for FAU-type zeolites.

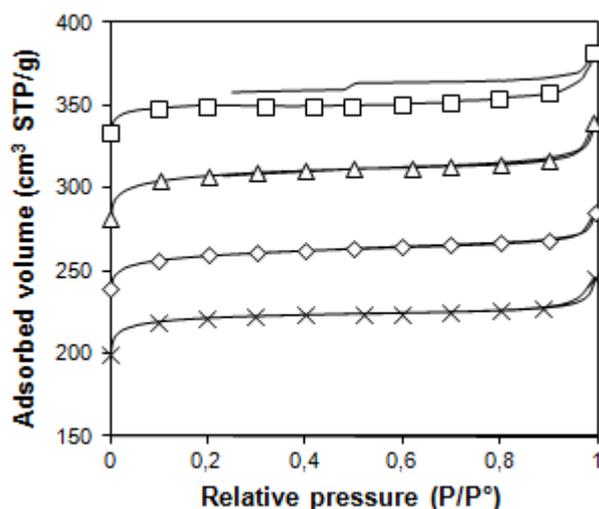


Fig. 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of the calcined FAU-type zeolites obtained in the absence of organic compound ($x=0$) (cross), and in the presence of PDADMA-1 ($x=0.001$) (rhombus), PDADMA-4 ($x=0.001$) (triangle) and L-lysine ($x=1$) (square). For convenience, the isotherms are shifted vertically by $50 \times n \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, respectively ($n = 0, 1, 2$ and 3).

Moreover, an additional weight loss is observed between 250 and 600°C for all the materials synthesized in the presence of the amino acid or poly(cations). Thus, the organic compounds are still bounded to the zeolite crystals after synthesis and consecutive washings. The weight loss of the materials obtained in the presence of poly(cations) is proportional to their molecular weight, meaning that a comparable molar content of PDADMA is occluded per gram of zeolite. The L-lysine can be retained both inside the porosity of the zeolite and on its outer surface due to its dimensions.

Textural properties of the calcined materials were investigated by nitrogen sorption. The adsorption-desorption isotherms are presented in Fig. 5. A typical type I adsorption isotherm is obtained in each case, indicating that the materials are microporous. Additionally, a H4 hysteresis can be observed when L-lysine is present during the synthesis, which can be the result of the agglomeration of small crystals as seen on Fig. 3, generating a large intercrystalline mesoporosity. Tab. 3 resumes the textural properties. Microporous surfaces and volumes tend to decrease, with respect to the decrease of the crystallization

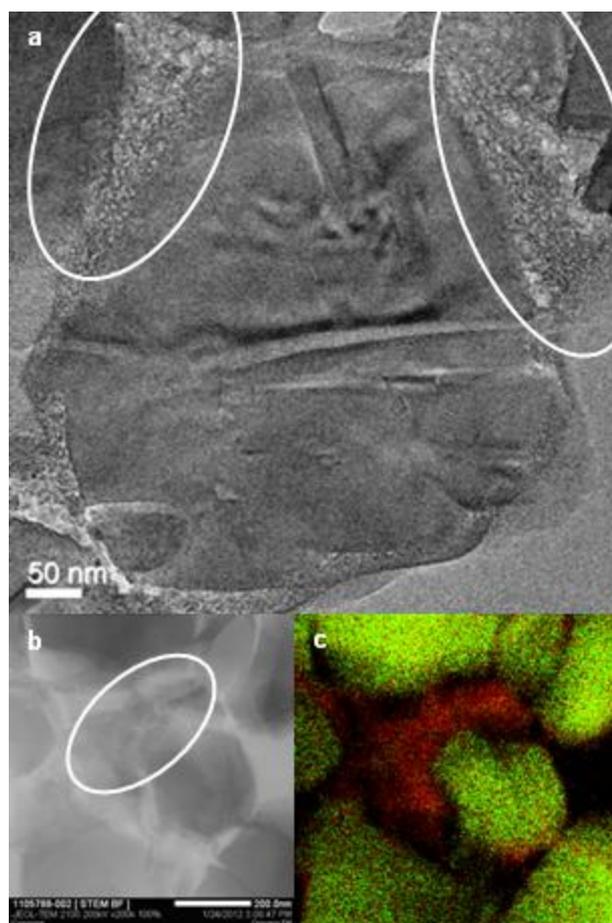


Fig 6. Transmission electron microscopy (a), scanning transmission electron microscopy (b) and element distribution images (EDX mapping) (c) of the calcined FAU-type zeolite obtained in the presence of PDADMA-4 ($x = 0.001$). Mesoporous areas are encircled. Silicon-rich regions are indicated in dark red, and aluminum-rich regions in light green.

Table 3
Textural properties of the calcined FAU-type zeolites.

OC	x	S_{BET} (m^2/g)	S_{extern} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{\text{més0}}$ (cm^3/g)
None	0	731	9.5	0.33	0.02
PDADMA-1	0.001	759	56	0.30	0.05
PDADMA-2	0.001	772	55	0.30	0.05
PDADMA-3	0.001	735	64	0.29	0.07
PDADMA-4	0.001	751	65	0.30	0.06
L-lysine	1	826	25	0.29	0.05

rates. The presence of poly(cations) provokes a significant increase of the external surface. Furthermore, the materials display a slightly higher mesoporous volume. TEM images performed on the calcined material obtained in the presence of PDADMA-4 ($x = 0.001$) clearly show the presence of a mesoporous matrix in the intercrystalline voids of the zeolite

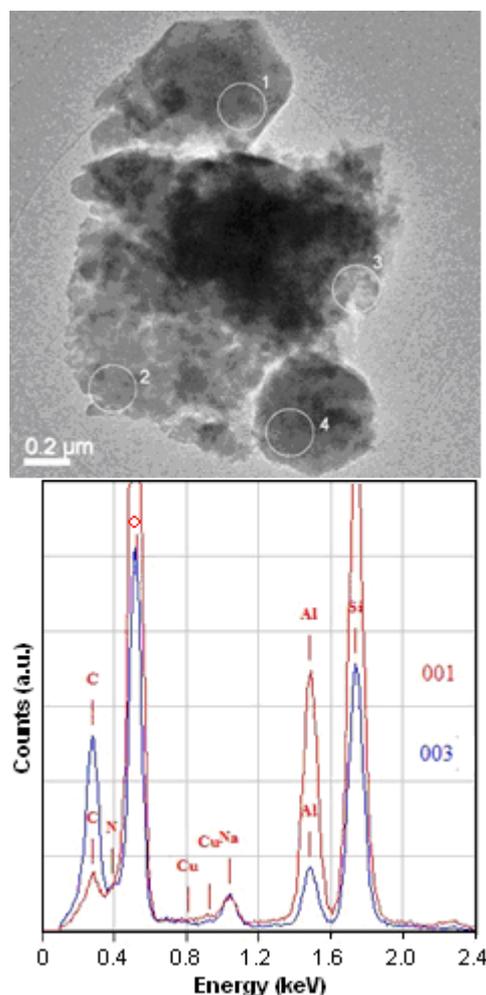


Fig 7. Transmission electron microscopy image and EDX spectra of the as-synthesized FAU-type zeolite obtained in the presence of PDADMA-4 ($x = 0.001$). The elemental composition analysis of the spot number 1 (zeolite crystal, in red) and number 3 (mesoporous matrix, in blue) are presented.

crystals, with pore diameters comprised between 3 and 5 nm (Fig. 6.a). No aggregation of zeolite nanocrystals was evidenced. Stripes on the crystals surface, mostly parallel, result from the cutting of block sections with the microtome knife. Since no additional diffraction peaks are observed on the XRD patterns, this matrix is amorphous. Further EDX analyses performed on this sample show that the mesoporous matrix is rich in silicon (Fig. 6.b-c). The presence of this mesoporous matrix surrounds zeolite crystals. Additional TEM and EDX analyses done on the as-synthesized material in the presence of PDADMA-4 ($x = 0.001$), presented in Fig. 7, show that this mesoporous matrix is made of small particles, mostly aggregated on the zeolite crystals. The carbon elements, indicating the PDADMA presence, are mainly located in the particles. This means, in turn, that the poly(cations) promote the formation of silica-rich mesoporous particles. Both the formation of these particles and the higher Si/Al ratio of the zeolite framework are favored by the presence of PDADMA coupled to the fact that only 25 % of the initial silicon species in solution are used for crystal formation. This result explains the increase of both the external surface and the mesoporous volume.

Conclusion

By using different types of organic compounds, namely L-lysine, one of the most basic amino acid, and poly(diallyldimethylammonium) chloride of various molecular weights, this study underlines their direct impact on the crystal size and porosity of zeolite Y when a critical molar content in the synthesis gel is reached. L-lysine molecules are adsorbed on the surface of the growing crystals, leading to a 30 % crystal size reduction down to 300 nm and the generation of a mesoporosity along with a slight decrease of the crystallization rate. PDADMA poly(cations) inhibit the nucleation process, favor the formation of large crystals and generate silica-rich mesoporous particles, with mesopore diameters comprised between 3 and 5 nm. Those particles are aggregated on the zeolite crystals. The HTE approach proved to be effective for the rapid evaluation of the organic compounds impact on the same initial material and should be a first step toward its generalization in order to finely tailor the size, porosity or even the shape of zeolite crystals.

References

- [1] M.E. Davis, *Nature* 417 (2002) 813-821.
- [2] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New Jersey (2006) 60-78.
- [3] A. Corma, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559-614.
- [4] J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W.J. Roth, *Catal. Today* 179 (2012) 2-15.
- [5] Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, *Chin. J. Catal.* 33 (2012) 22-38.
- [6] T.F. Degnan Jr, *Top. Catal.* 13 (2000) 349-356.
- [7] A. Corma, *J. Catal.* 216 (2003) 298-312.
- [8] W.R. Grace and Co., US Patent 4.218.307A (1980).
- [9] R. Le Van Mao, S. Xiao, A. Ramsaran, J. Yao, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 605-610.
- [10] J.C. Groen, J.C. Jansen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13062-13065.
- [11] S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R.W. Thompson, F.C. Huang, *Chem. Mater.* 15 (2003) 787-792.
- [12] V.P. Valtchev, S. Mintova, *Micro. Meso. Mater.* 43 (2001) 41-49.
- [13] M.A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, F.A. Mocholi, J. Perez-Pariente, *Appl. Catal.* 55 (1989) 65-74.
- [14] G.-T. Vuong, V.-T. Hoang, D.-T. Nguyen, T.-O. Do, *Appl. Catal. A* 382 (2010) 231-239.
- [15] K. Kim, R. Ryoo, H.-D. Jang, M. Choi, *J. Catal.* 288 (2012) 115-123.
- [16] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* 461 (2009) 246-249.
- [17] K. Na, C. Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, R. Ryoo, *ACS Catal.* 1 (2011) 901-907.
- [18] J. Kim, W. Park, R. Ryoo, *ACS Catal.* 1 (2011) 337-341.
- [19] G. Tonetto, J. Atias, H. de Lasa, *Appl. Catal. A* 270 (2004) 9-25.
- [20] M.A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, S. Valencia, *J. Catal.* 179 (1998) 537-547.
- [21] S. Al-Khattaf, H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1350-1356.
- [22] B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* 14 (1994) 110-116.
- [23] Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1319-1324.
- [24] O. Larlus, S. Mintova, T. Bein, *Micro. Meso. Mater.* 96 (2006) 405-412.
- [25] B.-Z. Zhan, M.A. White, M. Lumsden, J. Mueller-Neuhaus, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M. Gharghoury, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3636-3642.
- [26] Y. Huang, K. Wang, D. Dong, D. Li, M.R. Hill, A.J. Hill, H. Wang, *Micro. Meso. Mater.* 127 (2010) 167-175.
- [27] H. Wang, B.A. Holmberg, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9928-9929.
- [28] K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2158-2160.
- [29] S. Lee, C.S. Carr, D.F. Shantz, *Langmuir* 21 (2005) 12031-12036.
- [30] N. Niederberger, M.H. Bartl, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13642-13643.
- [31] D. Pan, N. Zhao, Q. Wang, S. Jiang, X. Li, L. An, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1991-1995.
- [32] H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001) 219-252.
- [33] P.A. Cox, J.L. Casci, A.P. Stevens, *Faraday Discuss.* 106 (1997) 473-487.
- [34] T.V. Whittam, UK Patent 1.453.115 (1974).
- [35] G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price, F. Hollway, S.W. Carr, *Zeolites* 14 (1994) 190-197.
- [36] C.M. Lew, Z. Li, S.I. Zones, M. Sun, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.* 105 (2007) 10-14.
- [37] S.R. Venna, M.A. Carreon, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 16261-16265.
- [38] T.M. Davis, M.A. Snyder, J.E. Krohn, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5814-5816.

- [39] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13664-13665.
- [40] Y.-Q. Deng, S.-F. Yin, C.-T. Au, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 9492-9499.
- [41] T. Ikeda, M. Sasaki, T. Yasunaga, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1680-1688.
- [42] J.E. Krohn, M. Tsapatsis, *Langmuir* 22 (2006) 9350-9356.
- [43] M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, *Micro. Meso. Mater.* 38 (2000) 25-34.
- [44] Y. Zhang, F. Chen, J. Zhuang, Y. Tang, D. Wang, A. Dong, N. Ren, *Chem. Commun.* 23 (2002) 2814-2815.
- [45] S. Liu, X. Cao, L. Li, C. Li, Y. Ji, F.-S. Xiao, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 318 (2008) 269-274.
- [46] H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelová, *Cryst. Res. Technol.* 19 (1984) K1-K3.
- [47] A. Antonovsky, *Microsc. Res. Tech.* 31 (1995) 300-307.
- [48] C. Shao, X. Li, S. Qiu, F.-S. Xiao, O. Terasaki, *Micro. Meso. Mater.* 39 (2000) 117-123.

III.3.e.2 Caractérisations complémentaires

Les diffractogrammes de rayons X des différents matériaux présentés au cours de la publication sont donnés ci-dessous. Les **Figures 26 à 29** concernent les polycations de type PDADMA ajoutés à différentes teneurs molaires x , et le **Figure 30**, la L-lysine.

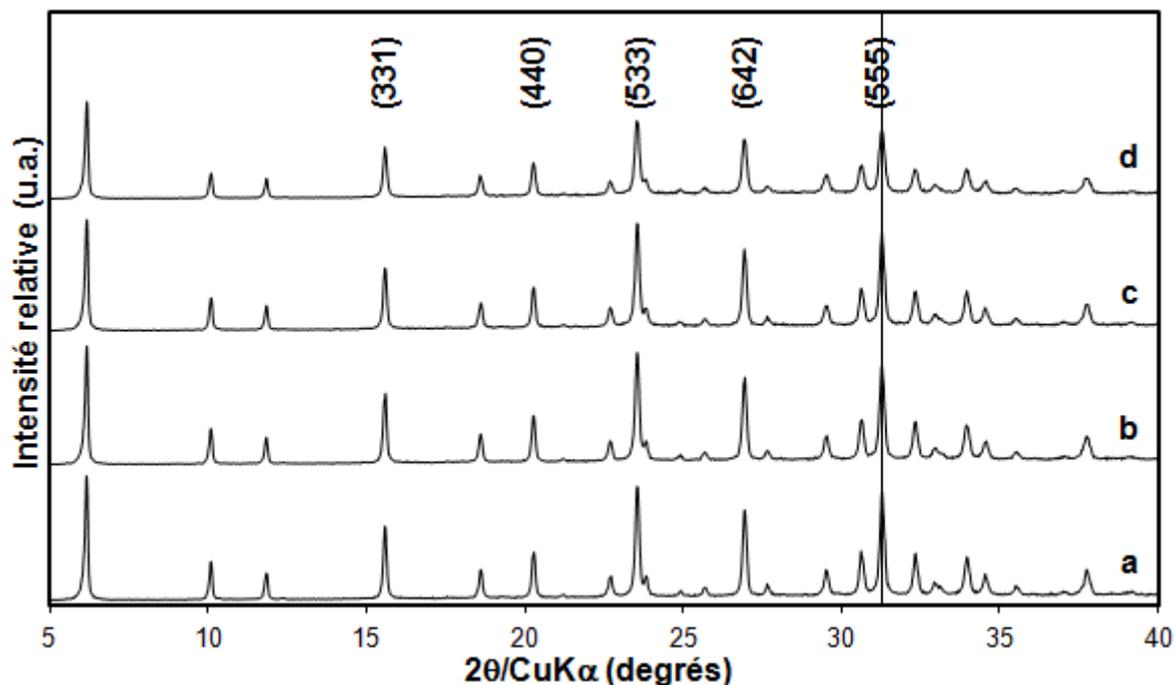


Fig.26: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence du polycation PDADMA-1 pour une teneur molaire $x=1.10^{-4}$ (a), 5.10^{-4} (b), 1.10^{-3} (c) et 5.10^{-3} (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

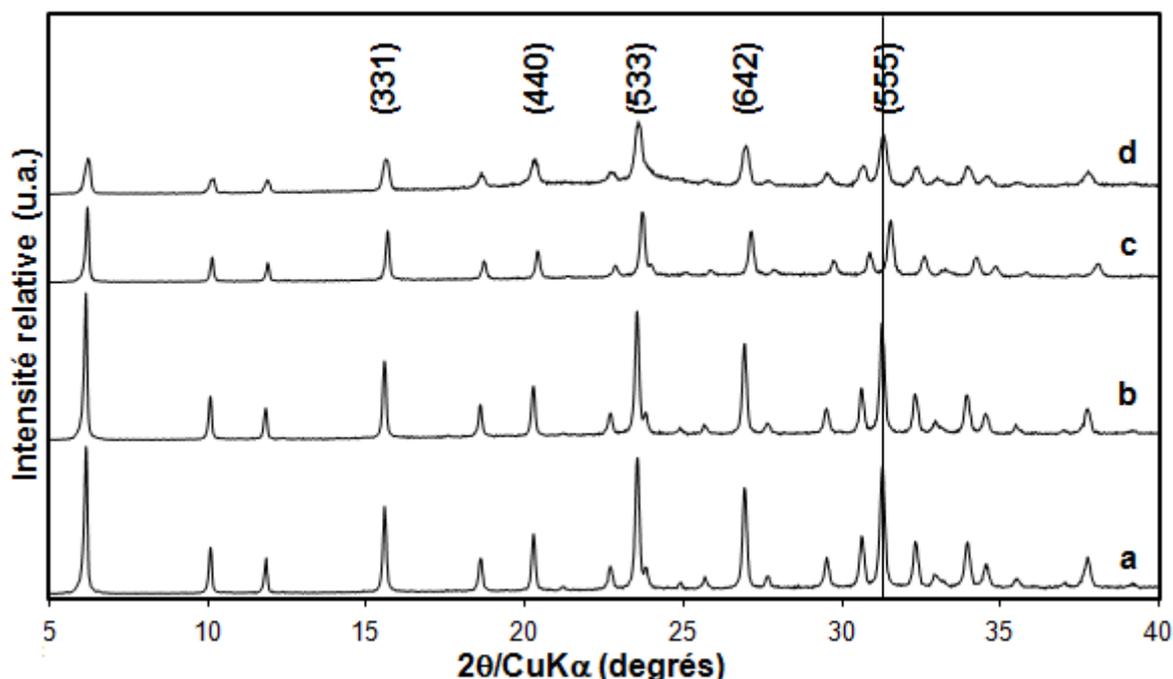


Fig.27: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence du polycation PDADMA-2 pour une teneur molaire $x=1.10^{-4}$ (a), 5.10^{-4} (b), 1.10^{-3} (c) et 5.10^{-3} (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

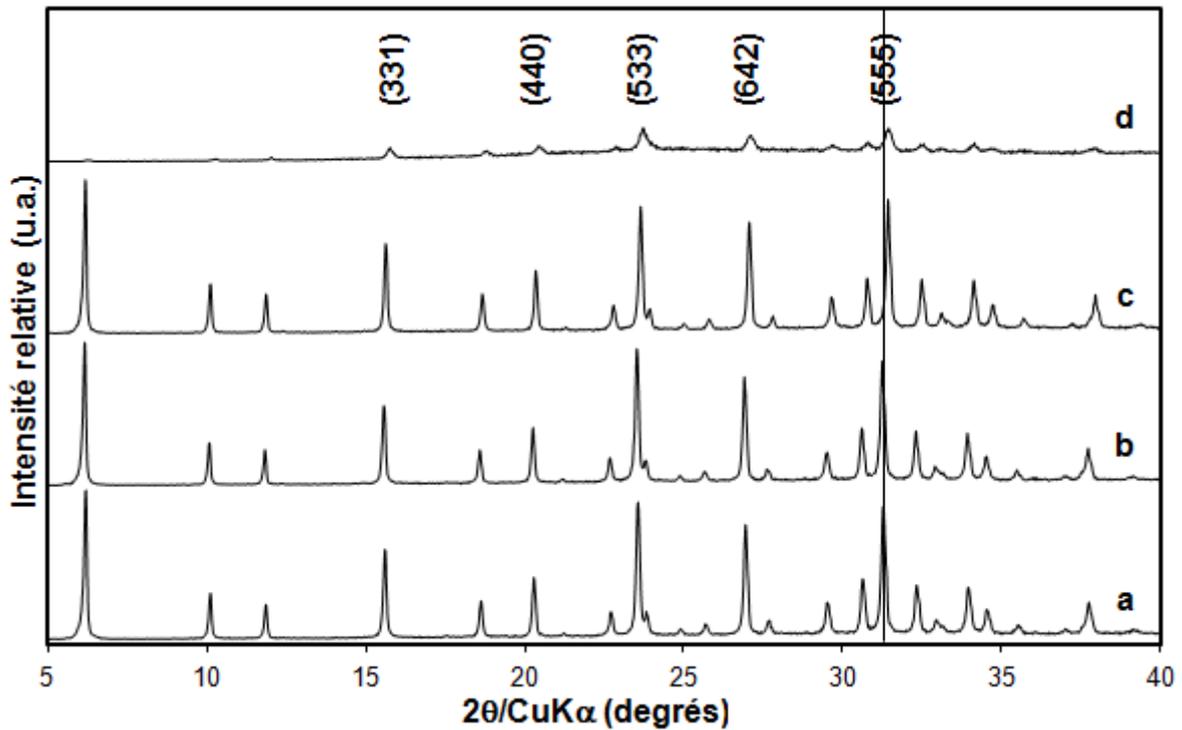


Fig.28: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence du polycation PDADMA-3 pour une teneur molaire $x=1.10^{-4}$ (a), 5.10^{-4} (b), 1.10^{-3} (c) et 5.10^{-3} (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

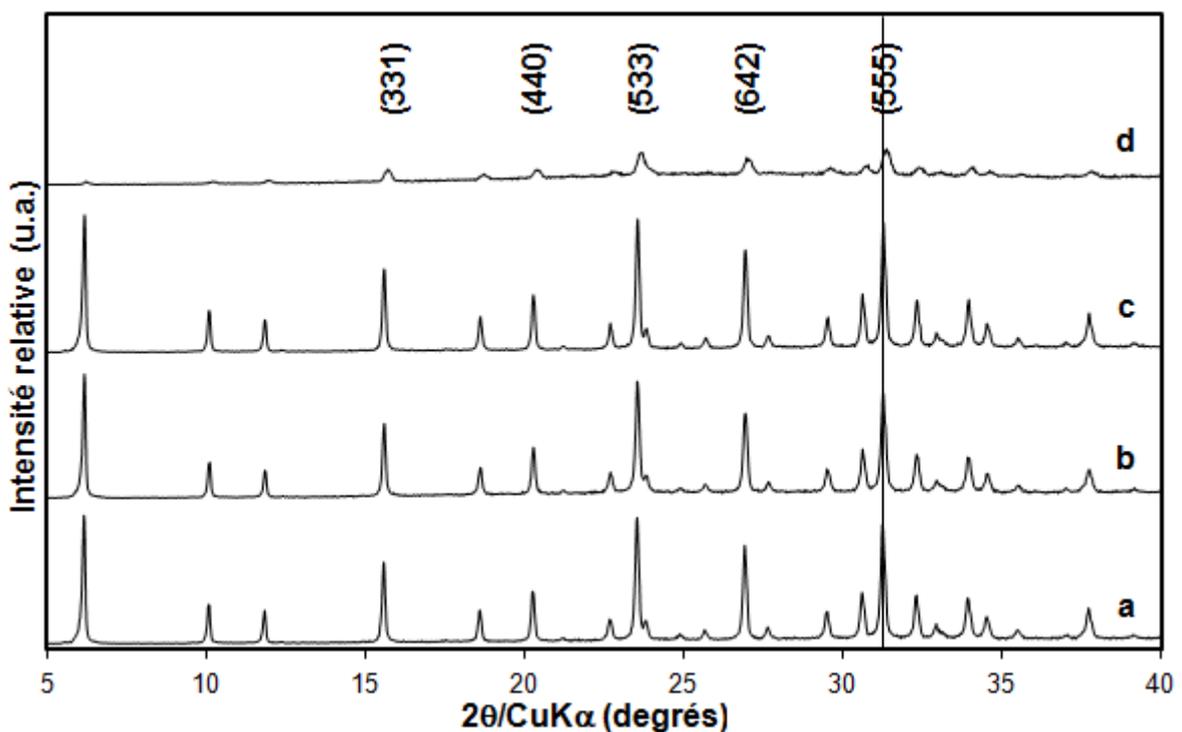


Fig.29: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence du polycation PDADMA-4 pour une teneur molaire $x=1.10^{-4}$ (a), 5.10^{-4} (b), 1.10^{-3} (c) et 5.10^{-3} (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

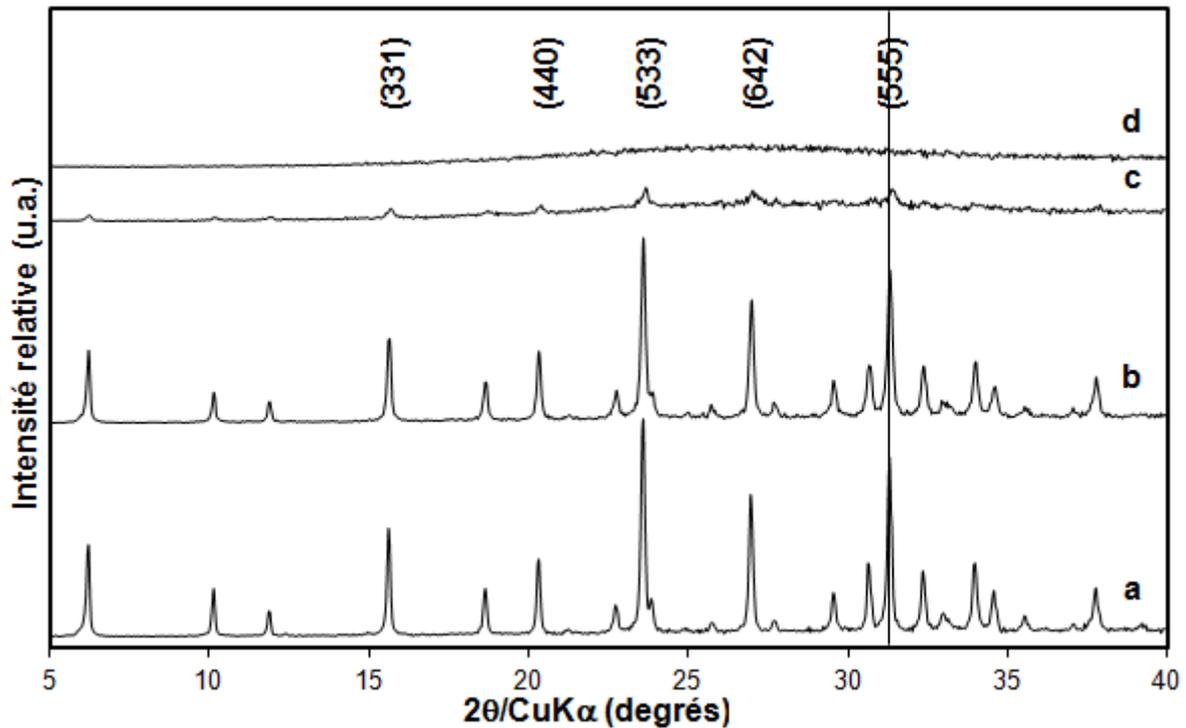


Fig.30: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de l'acide aminé L-lysine pour une teneur molaire $x=0,5$ (a), 1 (b), 1,5 (c) et 2 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

III.3 Conclusion

Une synthèse de zéolithe Y (FAU) parfaitement reproductible a été développée pour l'outil d'expérimentation à haut-débit. Les cristaux obtenus présentent une phase cristalline FAU pure. Leur taille est comprise entre 0,30 et 0,55 μm , pour une moyenne de 0,45 μm . Le rapport molaire Si/Al de la charpente est égal à 2,34.

Quatre catégories de composés à base azotée ont été ajoutées dans le gel de synthèse favorable à la formation de la zéolithe Y décrite précédemment. Ces catégories sont les cations ammonium quaternaire encombrant, les copolymères à distribution statistique, les polycations et les acides aminés basiques. Leur influence sur les matériaux obtenus, en particulier la variation du taux de cristallisation, du rapport Si/Al de charpente, de la morphologie et de la taille des cristaux a été étudiée au travers de l'utilisation de plusieurs techniques analytiques.

Les quatre cations ammonium quaternaire encombrant, sélectionnés de manière à ne pas pouvoir diffuser au sein de la porosité de la zéolithe, entraînent un ralentissement de la cinétique de cristallisation à partir d'une teneur molaire x égale à 0,1 dans le cas de $\text{C}_1\text{-N}(\text{C}_8)_3$ et de $\text{N}(\text{C}_8)_4$, et égale à 0,05 dans le cas de $\text{C}_1\text{-N}(\text{C}_{12})_3$ et de $\text{N}(\text{C}_{12})_4$. Une diminution de la taille des cristaux atteignant 20 %, parallèlement à une diminution du taux de cristallisation

sont ainsi observés. La charge positive inhérente aux fonctions ammonium quaternaire semble favoriser la formation de charpentes zéolithiques légèrement plus riches en aluminium.

Les deux copolymères à distribution statistique démontrent une faible influence sur les propriétés microtexturales des cristaux de zéolithe Y formés en présence de teneurs molaires x inférieures à 0,5. Au-delà, un matériau principalement amorphe est obtenu.

La L-lysine, un des acides aminés les plus basiques, permet d'obtenir des cristaux d'une taille moyenne de 300 nm, soit une réduction de taille de 30 %, tout en préservant un taux de cristallisation supérieur à 90 %. Ces cristaux sont alors agglomérés sous la forme d'objets zéolithiques sphériques de taille micrométrique. La surface spécifique du matériau résultant est exaltée. L'augmentation de la teneur molaire x en L-lysine provoque une légère augmentation du rapport Si/Al de la charpente zéolithique obtenue. Ces résultats ont été intégrés à un projet de publication.

La présence de polycations de type poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMA) dans le milieu réactionnel conduit à la formation de particules riches en silice, mésoporeuses et amorphes. Ces particules sont localisées autour des cristaux de zéolithe, ainsi qu'au niveau de l'espace intercrystallin. Le diamètre des mésopores est compris entre 3 et 5 nm. Des analyses en dispersion d'énergie montrent que les polycations sont essentiellement présents au sein de ces particules poreuses. La taille des cristaux de zéolithe est augmentée jusqu'à 26 %. Au-delà d'une teneur molaire x égale à 0,001, la cinétique de cristallisation des matériaux est fortement ralentie. Aucune trace d'auto-assemblage de nanocristaux n'a pu être mise en évidence par microscopie électronique en transmission, ce qui tend à réfuter les interprétations publiées dans la littérature. Ces résultats ont également été intégrés à un projet de publication.

III. Conclusion du chapitre

La méthodologie d'expérimentation à haut-débit définie dans le cadre de ce travail de thèse s'est révélée efficace afin de permettre d'évaluer rapidement l'influence d'un ensemble de composés organiques sur le taux de cristallisation, les caractéristiques texturales, la morphologie ainsi que la taille des cristaux de zéolithe obtenus. Cette étude est le premier pas vers l'exploration d'une bibliothèque beaucoup plus large de composés organiques afin de contrôler finement les différentes propriétés des cristaux de zéolithe, et en particulier leur taille, en fonction de l'application visée.

Il conviendra par la suite d'évaluer le potentiel d'inhibition de croissance de nouveaux composés organiques tels que d'autres acides aminés, et en particulier l'arginine qui possède également deux groupements amine et la poly(L-lysine), ainsi que des polyamines encombrées tels que l'éthylène diamine tétraacétique (EDTA) ou différents poly(éthylènimine) branchés (PEIM-b). Des dérivés phosphatés ou soufrés pourraient également s'adsorber à la surface des cristaux en formation.

À ce jour cette voie de synthèse de nanocristaux de zéolithe reste principalement empirique. Ainsi, une part de hasard non-négligeable est souvent à l'origine de résultats remarquables en termes d'inhibition de croissance par le balayage de vastes bibliothèques de composés organiques. À l'opposé, le développement d'outils de modélisation moléculaire pourrait aiguiller la sélection des catégories de composés inhibiteurs de croissance dans un futur proche. Cette approche a été développée avec succès dans le cadre de systèmes plus simples, tels que pour la synthèse de particules de boehmite de morphologie contrôlée.⁵⁵ Néanmoins sa mise en œuvre dans le cadre des zéolithes, qui sont des systèmes plus complexes, n'est pas encore effective.

L'outil de modélisation moléculaire permet d'ores et déjà la conception précise d'agents structurants sélectifs envers un type structural prédéfini. Cette approche raisonnée a été utilisée afin d'élaborer des composés bifonctionnels, à la fois structurants et texturants, permettant de synthétiser des zéolithes ZSM-5 (**MFI**), EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) de taille contrôlée sur une dimension. Cette approche sera développée au cours des chapitres IV et V.

Références bibliographiques

- ¹ M.E. Davis, *Nature* **417** (2002) 813
- ² C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition*, John Wiley and Sons, New Jersey (2006) 60
- ³ A. Corma, *Chem. Rev.* **95** (1995) 559
- ⁴ J. Čejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W.J. Roth, *Catal. Today* **179** (2012) 2
- ⁵ Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, *Chin. J. Catal.* **33** (2012) 22
- ⁶ T.F. Degnan Jr, *Top. Catal.* **13** (2000) 349
- ⁷ A. Corma, *J. Catal.* **216** (2003) 298
- ⁸ W.R. Grace and Co., US Patent 4.218.307A (1980)
- ⁹ R. Le Van Mao, S. Xiao, A. Ramsaran, J. Yao, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 605
- ¹⁰ K.P. de Jong, J. Zečević, H. Friedrich, P.E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 10074
- ¹¹ S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R.W. Thompson, F.C. Huang, *Chem. Mater.* **15** (2003) 787
- ¹² S. Al-Khattaf, H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1350
- ¹³ M.A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, F.A. Mocholi, J. Perez-Pariente, *Appl. Catal.* **55** (1989) 65
- ¹⁴ M.A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, S. Valencia, *J. Catal.* **179** (1998) 537
- ¹⁵ G. Tonetto, J. Atias, H. de Lasa, *Appl. Catal. A* **270** (2004) 9
- ¹⁶ K. Na, C. Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, R. Ryoo, *ACS Catal.* **1** (2011) 901
- ¹⁷ J. Kim, W. Park, R. Ryoo, *ACS Catal.* **1** (2011) 337
- ¹⁸ K. Kim, R. Ryoo, H.-D. Jang, M. Choi, *J. Catal.* **288** (2012) 115
- ¹⁹ V.P. Valtchev, S. Mintova, *Micro. Meso. Mater.* **43** (2001) 41
- ²⁰ G.-T. Vuong, V.-T. Hoang, D.-T. Nguyen, T.-O. Do, *Appl. Catal. A* **382** (2010) 231
- ²¹ B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **14** (1994) 110
- ²² Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1319
- ²³ O. Larlus, S. Mintova, T. Bein, *Micro. Meso. Mater.* **96** (2006) 405
- ²⁴ B.-Z. Zhan, M.A. White, M. Lumsden, J. Mueller-Neuhaus, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M. Gharghour, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3636-
- ²⁵ H. Wang, B.A. Holmberg, Y. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9928
- ²⁶ K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.* **60** (2006) 2158
- ²⁷ S. Lee, C.S. Carr, D.F. Shantz, *Langmuir* **21** (2005) 12031
- ²⁸ N. Niederberger, M.H. Bartl, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13642
- ²⁹ D. Pan, N. Zhao, Q. Wang, S. Jiang, X. Li, L. An, *Adv. Mater.* **17** (2005) 1991
- ³⁰ H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* **22** (2001) 219
- ³¹ J.L. Casci, *Zeolites and Microporous Materials: State of the Art 1994*, **84A** Eds Elsevier, Amsterdam (1994) 133
- ³² T.V. Whittam, UK Patent 1.453.115 (1974)
- ³³ G.J. Myatt, P.M. Budd, C. Price, F. Hollway, S.W. Carr, *Zeolites* **14** (1994) 190
- ³⁴ C.M. Lew, Z. Li, S.I. Zones, M. Sun, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.* **105** (2007) 10
- ³⁵ S.R. Venna, M.A. Carreon, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 16261
- ³⁶ J.D. Rimer, US Patent 02.02.006A1 (2012)
- ³⁷ N. Hobeika, J. Daou, J. Patarin, L. Rouleau, L. Simon, *Synthèse de zéolithe X en présence d'additifs organiques*, rapport IFPEN (2010)
- ³⁸ G.P. Handreck, T.D. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84** (1988) 4191
- ³⁹ R. Hoppe, G. Schuz-Ekloff, D. Wöhrle, C. Kirschhok, H. Fuess, *Zeolites* **84** (1994) 821
- ⁴⁰ J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Material*, DecaGen Ltd, Szeged (1996)
- ⁴¹ O. Talu, *Gas Purif. Sep.* **70** (1996) 311
- ⁴² Y.C. Kim, J.Y. Jeong, J.Y. Hwang, S.D. Kim, W.J. Kim, *J. Porous Mater.* **16** (2009) 299
- ⁴³ H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) K1
- ⁴⁴ B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.* **59** (2003) 13
- ⁴⁵ B.A. Holmberg, H. Wang, Y. Yan, *Micro. Meso. Mater.* **74** (2004) 189
- ⁴⁶ T. Desmout, J. Poly, *Synthèse d'architectures polymères pour le contrôle de la taille de zéolithes*, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (2010)

- ⁴⁷ M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, *Micro. Meso. Mater.* **38** (2000) 25
- ⁴⁸ Y. Zhang, F. Chen, J. Zhuang, Y. Tang, D. Wang, A. Dong, N. Ren, *Chem. Commun.* **23** (2002) 2814
- ⁴⁹ S. Liu, X. Cao, L. Li, C. Li, Y. Ji, F.-S. Xiao, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **318** (2008) 269
- ⁵⁰ T.M. Davis, M.A. Snyder, J.E. Krohn, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **18** (2006) 5814
- ⁵¹ T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13664
- ⁵² Y.-Q. Deng, S.-F. Yin, C.-T. Au, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (2012) 9492
- ⁵³ T. Ikeda, M. Sasaki, T. Yasunaga, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1680
- ⁵⁴ J.E. Krohn, M. Tsapatsis, *Langmuir* **22** (2006) 9350
- ⁵⁵ D. Chiche, C. Chizallet, O. Durupthy, C. Chanéac, R. Revel, P. Raybaud, J.-P. Jolivet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 11310

Chapitre IV. Synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI) en présence d'agents texturants et structurants monoazotés

Ce quatrième chapitre relate les travaux portant sur la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) dérivés de la voie de synthèse initiée par l'équipe de Ryoo. Une approche combinant synthèses en parallèle et modélisation moléculaire vise à identifier des agents texturants et structurants monoazotés favorables à la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Ces composés comportent une fonction favorisant la germination de la zéolithe ainsi qu'une longue chaîne alkyle.

IV.1 Introduction

IV.1.a Les polysilicates lamellaires

La plupart du temps, les zéolithes sont obtenues par la transformation solide d'un gel aluminosilicique amorphe sous conditions hydrothermales, mais une autre voie a récemment attiré l'attention de la communauté scientifique. Il s'agit de la recristallisation de polysilicates lamellaires, en présence d'agents structurants venant s'incorporer au sein de l'espace interlamellaire des précurseurs et permettant ainsi de diriger la formation d'une zéolithe de type structural défini sous conditions hydrothermales. Sachant que la production de zéolithes est dépendante du coût des agents structurants, cette méthode de préparation permet de réduire leurs quantités engagées, et ainsi avoir un impact économique positif.¹

La magadiite forme avec la makatite, la kanémite, l'ilérite (octosilicate) et la kenyaite, la famille des polysilicates lamellaires existant à la fois à l'état naturel et synthétique. Sa structure cristallographique exacte est inconnue à ce jour. Cependant, de nombreuses informations structurales ont été obtenues grâce à la combinaison des techniques de diffraction de rayons X sur poudre, de résonance magnétique nucléaire à l'état solide et de spectrométrie infrarouge, permettant de proposer plusieurs modèles cristallographiques.^{2,3} De nombreuses études se sont attachées à étudier la zéolithisation de la magadiite dirigée par un agent structurant, permettant d'obtenir les types structuraux **MFI**,^{4,5} **MOR**,⁵ **OFF**⁵ et **FER**.^{6,7} Les cristaux de zéolithes ainsi synthétisés possèdent une morphologie et une taille comparables aux cristaux classiquement obtenus : la magadiite ne sert ici que de source de silice, et est dépolymérisée au cours de la synthèse hydrothermale. La présence de magadiite peut également être observée dans le cadre de la synthèse directe d'une zéolithe ZSM-5 typique, lorsque des alcanamines sont utilisés comme agents structurants.⁸ Récemment, Ozawa *et al.* ont rapporté une synthèse hydrothermale de la magadiite en milieu sodique. En ajoutant au milieu réactionnel initial du bromure de tétrapropylammonium, une silicalite-1 (**MFI**) classique est obtenue.⁹

En étudiant l'impact d'un système composé d'un agent structurant (le bromure de triéthylbutylammonium ($C_4-N(C_2)_3$)) et d'un agent émulsifiant (le 1,2,3-benzotriazole ou le monostéarate de sorbitane) sur la morphologie et la taille des cristaux obtenus, Chauhan *et al.* ont mis en évidence une synthèse de cristaux de zéolithe ZSM-5 passant par la formation au préalable de la magadiite.¹⁰ Les agents émulsifiants semblent augmenter la stabilité hydrothermale de la magadiite, qui nécessite alors une durée ou une température de synthèse plus élevée afin d'être convertie en zéolithe, suivant un processus de dissolution-recristallisation. En particulier, le 1,2,3-benzotriazole conduit à la formation de cristaux agglomérés de morphologie plaquettaire et d'une épaisseur d'une centaine de nanomètres. Ainsi, il apparaît possible de préserver la morphologie lamellaire de la magadiite formée au cours d'une synthèse de zéolithe ZSM-5, en utilisant un agent à la fois émulsifiant et structurant.

IV.1.b Zéolithe ZSM-5 et composés bifonctionnels

La zéolithe ZSM-5 (MFI) est communément structurée en présence d'un cation tétraalkylammonium, en particulier le cation tétrapropylammonium (TPA^+) qui offre la meilleure spécificité vis-à-vis de sa structure.¹¹⁻¹³ Sa géométrie, composée de canaux poreux droits et sinusoïdaux interconnectés d'un diamètre compris entre 0,51 et 0,55 nm, démontre une sélectivité de forme unique trouvant intérêt à l'échelle industrielle.^{14,15}

L'utilisation de composés organiques de type poly(hexyldipropylammonium) ont également permis d'obtenir spécifiquement la zéolithe ZSM-5 (MFI).^{16,17} Ces composés polymériques, situés dans les canaux droits de la zéolithe, comportent plusieurs fonctions structurantes de la forme di- ou tri(propylammonium), reliées entre-elles par un espaceur linéaire dont la longueur correspond exactement à la distance entre deux sites occupés par les cations TPA^+ conventionnellement utilisés. Les cristaux obtenus, des aiguilles dont l'épaisseur suivant l'axe cristallographique b est comprise entre 20 et 50 nm, diffèrent des cristaux prismatiques micrométriques observés en présence des cations TPA^+ .¹⁶ Cette variation de taille et de morphologie est illustrée sur la **Figure 1**.

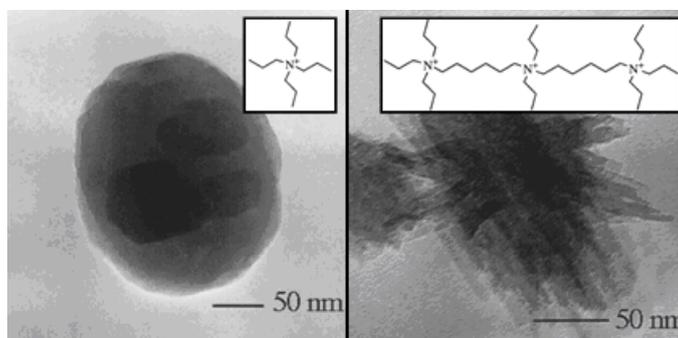


Fig.1: Images de MET montrant les variations de morphologie et de taille d'une même zéolithe ZSM-5 structurée par le cation TPA^+ (gauche) et le tri(hexyldipropylammonium) (droite)¹⁶

En 2009, Choi *et al.* rapportent pour la première fois l'obtention de nanofeuillets zéolithiques d'épaisseur contrôlée de types structuraux **MFI** et **MTW**.¹⁸ Les composés organiques utilisés, appelés bifonctionnels, sont semblables aux composés polymériques cités précédemment à ceci près qu'ils se terminent par une longue chaîne alkyle hydrophobe. Cette chaîne alkyle est responsable de l'inhibition de croissance des cristaux sur une dimension. En particulier, le composé $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ permet d'obtenir, après 4 jours de synthèse hydrothermale à 150°C, des matériaux multilamellaires composés de 5 à 10 nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) d'une épaisseur de 3 nm selon l'axe cristallographique *b* (soit 1,5 mailles de zéolithe), intercalés de couches micellaires.¹⁹⁻²⁰ Cette organisation à l'échelle supramoléculaire résulte des propriétés tensioactives des composés bifonctionnels : lors du mûrissement d'Ostwald, la zéolithe ne peut croître que selon le plan (a c). Cette croissance provoque une augmentation de la surface hydrophobe des nanofeuillets, stabilisée par un effet de micellisation des chaînes hydrophobes. Cette même micellisation entraîne la superposition des nanofeuillets.²¹

Un suivi cinétique réalisé à 130°C leur a permis de mettre en évidence que ces nanofeuillets zéolithiques sont obtenus par la transformation successive de plusieurs phases.²⁰⁻²¹ Ce mécanisme est illustré sur la **Figure 2** et a été observé en présence du composé $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$. Tout d'abord, la formation d'une phase amorphe mésostructurée est observée dès l'initiation de la synthèse hydrothermale. Cette phase, de structure hexagonale, est caractérisée par deux pics de diffraction aux bas angles ($2\theta_{100} = 2,0^\circ$ et $2\theta_{110} = 3,5^\circ$ (CuK α)). Après 7 jours à 130°C, les pics de diffraction propres à la structure hexagonale laissent place à deux nouveaux pics attribués à l'apparition d'une phase amorphe lamellaire ($2\theta_1 = 2,9^\circ$ et $2\theta_2 = 5,8^\circ$ (CuK α)). Consécutivement à la formation de cette phase amorphe lamellaire, le matériau cristallise en une zéolithe de type structural **MFI**.

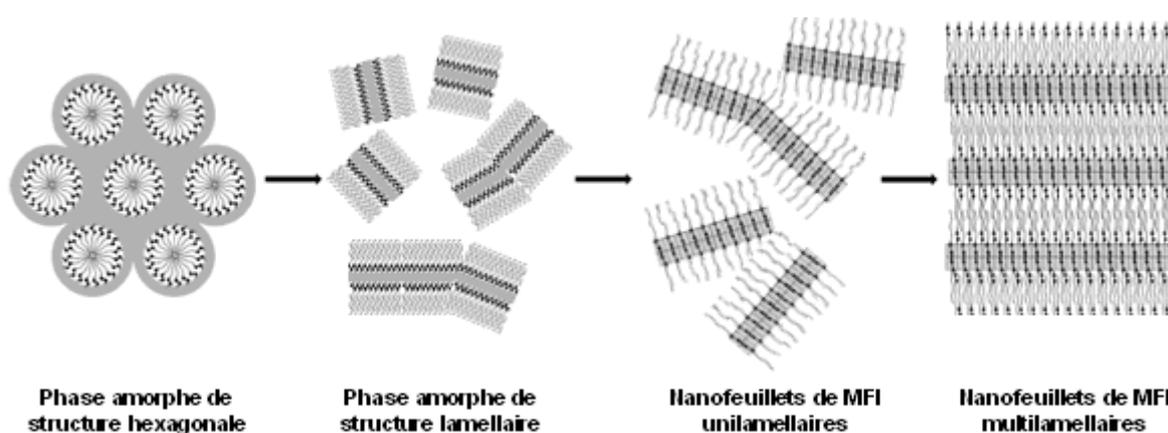


Fig.2: Mécanisme de transformation de phases proposé par l'équipe de Ryoo dans le cas de la synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5, appuyé par l'étude d'une cinétique de cristallisation^{20,21}

L'impact de la composition d'un composé bifonctionnel de type $R-N(R^o)_2-R'-N(R^o)_2-R''$ sur le matériau final obtenu a également été évalué.²² Ainsi, en-deçà de 10 atomes de carbone la chaîne alkyle hydrophobe R n'est plus suffisamment longue et des cristaux de

zéolithe ZSM-5 classiques sont obtenus. Un espaceur R' constitué de moins de 4 atomes de carbone n'est pas stable sous les conditions hydrothermales utilisées, et se dégrade pour donner des molécules de type amine qui vont structurer une zéolithe ZSM-5 classique. À l'inverse, un espaceur R' composé de 8 atomes de carbone va favoriser la stabilisation de nanofeuillets unilamellaires. La modification des chaînes alkyles R° des groupements ammonium, initialement des méthyles (C₁), en propyles (C₃) voire butyles (C₄) résulte en l'obtention d'une phase cristalline unique mais identifiée et que nous attribuons à la présence de magadiite (voir IV.3.d). La formation exclusive de magadiite est également constatée lorsqu'un seul groupement ammonium incluant des chaînes alkyles R° de type méthyle (C₁) constitue la fonction structurante du composé bifonctionnel. Enfin, le nombre de ces groupements ammonium détermine l'épaisseur finale des nanofeuillets obtenus : 2 cations ammonium mènent à une épaisseur de 3 nm, 3 cations ammonium, 4,5 nm, et 4 cations ammonium, 6 nm.

Ces travaux remarquables contribuent à l'essor d'une nouvelle voie de synthèse, permettant d'obtenir des matériaux zéolithiques aux propriétés catalytiques exaltées (voir chapitre I.4.a). Cependant, la complexité du composé bifonctionnel utilisé restreint toute utilisation à l'échelle industrielle. De plus, il est possible d'affirmer que le cation TPA⁺ est de loin l'agent structurant le plus sélectif envers le type structural **MFI**.²³ Dès lors, pourquoi le fait de remplacer les groupements méthyles R° par des groupements propyles entraîne-t-il la cristallisation d'une espèce autre que la zéolithe ZSM-5 ? Enfin, l'utilisation de composés bifonctionnels constitués d'un seul groupement ammonium, dont les chaînes alkyles R° sont des propyles, pourrait potentiellement inhiber complètement la croissance des cristaux de zéolithe ZSM-5 au-delà de 3 nm et n'ont, à notre connaissance, pas été testés à ce jour par l'équipe de Ryoo. Plusieurs composés bifonctionnels monoazotés ont ainsi été élaborés et appliqués à la synthèse de la zéolithe ZSM-5. Cette étude, complémentaire aux travaux de l'équipe de Ryoo, nous est parue opportune afin de mieux cerner les mécanismes mis en jeu au cours de la synthèse, avant de transposer cette voie de synthèse aux zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**).

IV.2 Conception des composés bifonctionnels

IV.2.a Composés bifonctionnels sélectionnés

Les composés bifonctionnels retenus dans le cadre de cette étude, et présentés sur la **Figure 3**, peuvent être considérés comme les intermédiaires entre le cation TPA⁺ (**Figure 3.a**, écrit par la suite C₃-N(C₃)₃) et le composé C₂₂H₄₅-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₂-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₃ (**Figure 3.f**, noté C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂C₆) développé par Choi *et al.* Il convient de noter que le composé C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂ (**Figure 3.e**) a également été étudié par l'équipe de Ryoo et résulte en la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. La structure particulière des composés sélectionnés (**Figure 3.b-d**), constituée d'une fonction structurante monoazotée ainsi que d'une longue chaîne hydrophobe, leur confère des propriétés tensioactives susceptibles de favoriser la cristallisation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5.

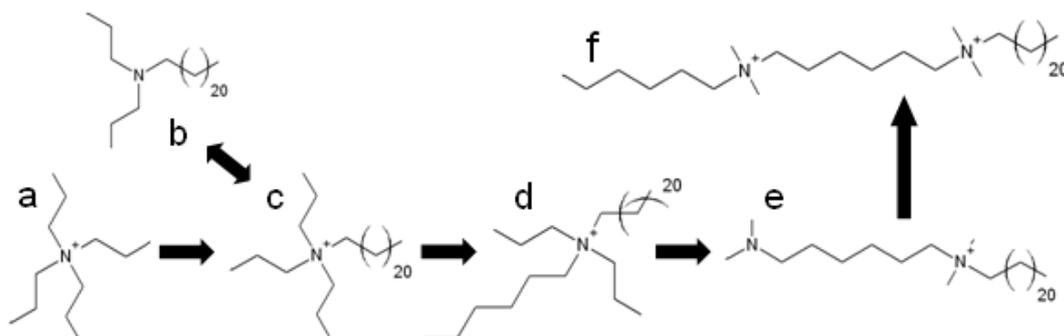


Fig.3: Représentation des composés utilisés au cours de l'étude : $C_3-N(C_3)_3$ (a), $C_{22}-N(C_3)_2$ (b), $C_{22}-N(C_3)_3$ (c), $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (d), $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (e) et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (f)

Parallèlement à l'expérimentation, l'étude des interactions entre les différents composés bifonctionnels et la charpente de la zéolithe ZSM-5 a été réalisée par modélisation moléculaire, selon l'approche stérique détaillée au cours du chapitre II.4.c. Plus précisément, l'influence de la composition de la fonction structurante, de l'espaceur et de la fonction inhibitrice de croissance a été évaluée en termes d'énergie d'adsorption ($E_{\text{adsorption}}$) et de contraintes stériques ($E_{\text{déformation}}$) au sein d'une maille unique de type structural **MFI**.

IV.2.b Simulation de la fonction structurante

Pour que la synthèse d'un matériau de type structural spécifique soit effective il convient de choisir des composés bifonctionnels dont la fonction structurante est propice à la formation dudit type structural (voir chapitre I.2.b). La **Figure 4** présente les énergies d'interaction des différents composés bifonctionnels retenus pour cette étude. La chaîne hydrophobe à 22 atomes de carbone est ici remplacée par une chaîne à 6 atomes de carbone (C_6 -) favorable à la formation de la structure **MFI**, de manière à ce que seule la fonction structurante puisse avoir une influence sur l'énergie de déformation calculée.

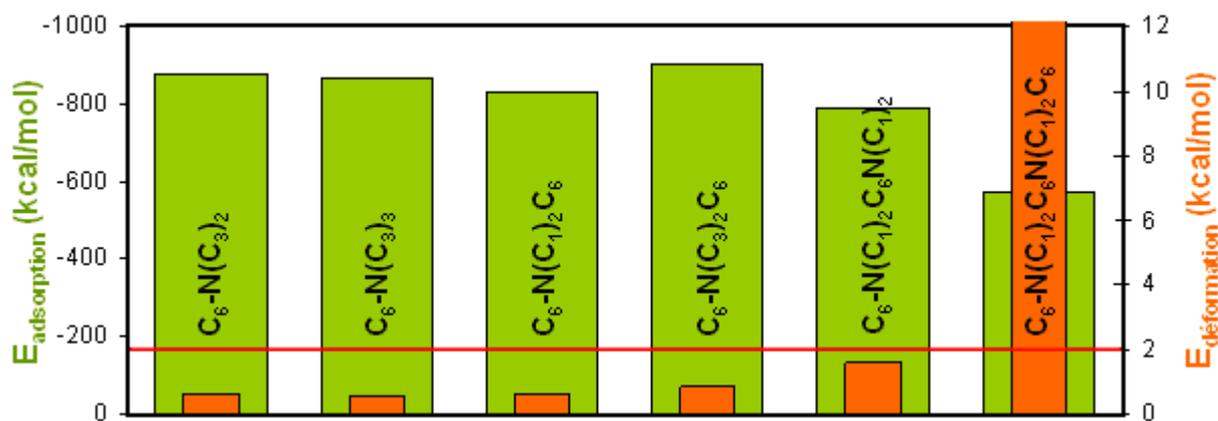


Fig.4: Énergies d'interaction de composés organiques monoazotés $C_6-N(R^\circ)_2R''$ et diazotés $C_6-N(C_1)C_6N(C_1)R''$ avec $R^\circ = C_1$ ou C_3 et $R'' = C_0, C_3$ ou C_6

Les différentes fonctions structurantes monoazotées sélectionnées semblent énergétiquement favorables. Il est à noter que la présence de groupements R° propyles à la place des méthyles ($C_6-N(C_3)_2C_6$ et $C_6-N(C_1)_2C_6$) entraîne une augmentation des énergies de

déformation et d'adsorption, pouvant s'expliquer respectivement par une énergie de répulsion et une énergie de liaison hydrogène plus importantes dans le cas des groupements propyles. Mais la principale observation vient des fonctions structurantes des deux composés bifonctionnels diazotés, possédant à la fois des énergies d'adsorption diminuées et de déformation augmentées. Ces variations d'énergie peuvent expliquer la différence de taille observée selon l'axe cristallographique b lorsque des composés de type poly(hexyldipropylammonium) sont utilisés.^{16,17} Notamment, le composé $C_6N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ possède une énergie de déformation de près de 40 kcal/mol, soit 20 fois plus que le même composé organique sans chaîne hexyle terminale R". Cette même chaîne hexyle terminale est responsable, selon Na *et al.*, d'un grand ordre multilamellaire final et d'un temps de synthèse raccourci.²⁰ Ainsi, une différence de réactivité entre les composés bifonctionnels monoazotés sélectionnés et les composés bifonctionnels diazotés n'est pas à exclure, ces derniers semblant à priori être moins favorables d'un point de vue énergétique à la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5.

IV.2.c Simulation de la longueur de l'espaceur – cas des composés organiques diazotés

La longueur de l'espaceur reliant deux groupements ammonium est un paramètre critique contrôlant la phase cristalline obtenue après synthèse. Ainsi, Casci *et al.* ont montré qu'en utilisant l'héxaméthonium, de composition $(C_1)_3NC_6N(C_1)_3$, au lieu du décáméthonium, agent structurant de la zéolithe ZSM-5 de composition $(C_1)_3NC_{10}N(C_1)_3$, une inhibition complète de la cristallisation était obtenue.²⁴ Il convient de noter que ces composés sont alors situés le long des canaux sinusoïdaux de la zéolithe. Expérimentalement, il a également été démontré qu'un espaceur composé de 5 ou 6 atomes de carbone était favorable à la formation de la zéolithe ZSM-5 lorsque l'agent structurant se situe le long des canaux droits.^{16,17,25-27} Ceci est notamment le cas des composés bifonctionnels diazotés de Choi *et al.*

Les énergies d'interaction de trois composés organiques possédant un espaceur R' à 3, 6 et 8 atomes de carbone sont représentées sur la **Figure 5**. Ces composés sont localisés le long des canaux droits de la structure MFI modélisée.

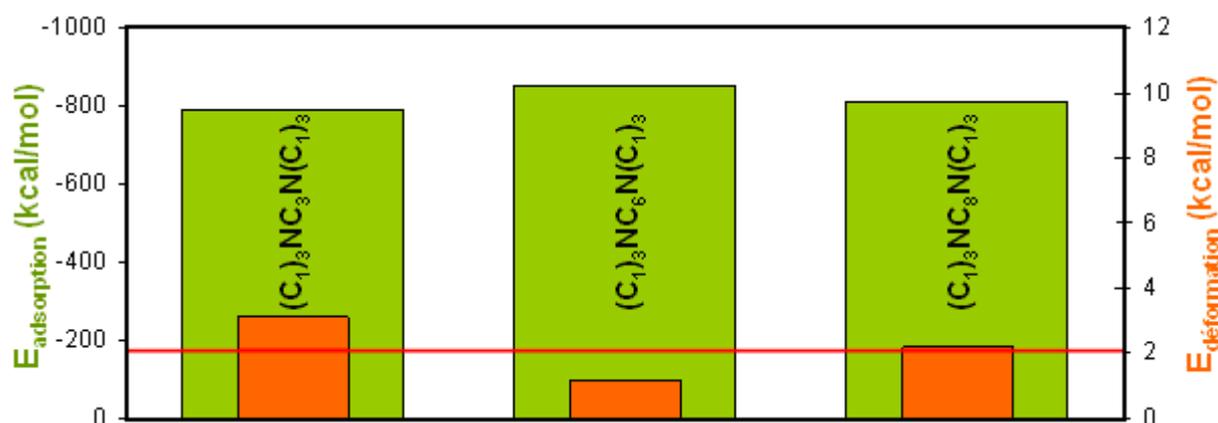


Fig.5: Énergies d'interaction de composés organiques diazotés $(C_1)_3NR'N(C_1)_3$ avec $R' = C_3, C_6$ ou C_8

Des groupements R° méthyles ont été choisis afin que seul l'espaceur puisse avoir une influence sur l'énergie de déformation calculée. En effet, il a été démontré au cours de la partie précédente que les groupements R° propyles induisent à la fois une augmentation des énergies de déformation et d'adsorption. Les valeurs énergétiques obtenues sont conformes aux observations expérimentales, l'espaceur R' à 6 atomes de carbone possédant à la fois la plus haute énergie d'adsorption et la plus basse énergie de déformation. Lorsque 2 autres atomes de carbone sont ajoutés à cet espaceur R', l'énergie de déformation est doublée et atteint 2 kcal/mol. Expérimentalement, Park *et al.* ont constaté qu'un espaceur de cette longueur entraînait la stabilisation de nanofeuillets unilamellaires.²² Par ailleurs, il a été démontré que l'arrangement multilamellaire des nanofeuillets résulte de leur accroissement selon le plan (a c) perpendiculaire à l'axe d'inhibition de croissance au cours du mûrissement d'Ostwald.²¹ Ainsi, la stabilisation des nanofeuillets unilamellaires peut être expliquée du fait des contraintes stériques, défavorables au mûrissement d'Ostwald, générées par le composé diazoté comportant un espaceur R' à 8 atomes de carbone et occlus dans la porosité. L'énergie de déformation défavorable du composé organique incluant un espaceur à 3 atomes de carbone est due à la grande proximité des groupements triméthylammonium avec l'ouverture des pores, générant une énergie de répulsion plus importante. Ainsi, selon le type d'arrangement recherché, il conviendra de choisir entre un espaceur à 6 atomes de carbone (arrangement multilamellaire) ou à 8 atomes de carbone (arrangement unilamellaire).

IV.2.d Simulation de la longueur de la fonction inhibitrice de croissance

Le dernier paramètre à évaluer par modélisation moléculaire est la longueur de la chaîne alkyle R à partir de laquelle une inhibition de croissance est suspectée, c'est-à-dire à partir de combien d'atomes de carbone le composé organique possède une énergie de contraintes stériques défavorable à la formation de la zéolithe. La **Figure 6** présente les énergies d'interaction de composés organiques incluant une chaîne alkyle R à 3, 6, 9 et 12 atomes de carbone.



Fig.6: Énergies d'interaction de composés organiques monoazotés R-N(C₃)₃ avec R=C₃, C₆, C₉ ou C₁₂

Jusqu'à 9 atomes de carbone, la chaîne alkyle R semble s'accommoder facilement au sein de la structure. Au-delà, une nette augmentation de l'énergie de déformation est observée.

Cette augmentation peut être corrélée à un effet inhibiteur de croissance, constaté expérimentalement à partir de 10 atomes de carbone.²² Ainsi, pour la synthèse de nanofeuillets d'une zéolithe de type structural **MFI**, il conviendra de choisir une chaîne alkyle R constituée d'au moins 10 atomes de carbone.

IV.2.e Détermination du descripteur LogP

Le descripteur LogP, caractérisant la balance hydrophile/hydrophobe d'un composé organique, a été déterminé par modélisation moléculaire pour les différents composés organiques monoazotés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{R}''$ et diazotés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)\text{R}''$ avec $\text{R}'' = \text{C}_0, \text{C}_3$ ou C_6 . Les valeurs sont regroupées dans le **Tableau 1**.

Tab.1: Balance hydrophile/hydrophobe (LogP) de composés organiques monoazotés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{R}''$ et diazotés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)\text{R}''$ avec $\text{R}'' = \text{C}_0, \text{C}_3$ ou C_6

Composé organique	LogP
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2$	10,1
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$	10,5
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$	11,6
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2$	9,3
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6$	10,8

Il convient de noter que la balance hydrophile/hydrophobe des composés organiques monoazotés est comparable au composé bifonctionnel de l'équipe de Ryoo. Dans tous les cas, sa valeur est nettement supérieure à 6 et semble ainsi peu favorable à une forte interaction entre les composés organiques et le milieu réactionnel. La micellisation des composés organiques monoazotés dans le milieu réactionnel, phénomène à l'origine de la formation de nanofeuillets de zéolithe, est attendue.

IV.2 Conclusion

L'application d'une approche stérique par modélisation moléculaire a permis d'obtenir des résultats en accord avec l'expérimentation. L'outil de modélisation moléculaire semble ainsi adapté à la conception de composés bifonctionnels permettant de contrôler la taille et la morphologie d'un type structural prédéfini. Il convient cependant de noter que cet outil ne permet que d'évaluer le potentiel structurant d'un composé organique : la complexité de la chimie associée aux zéolithes rend la prédiction exacte des résultats impossible en l'état. En l'occurrence, cette approche sera appliquée au cours du chapitre V afin de concevoir des composés bifonctionnels à base d'aza-éther-couronnes, en vue d'obtenir des nanofeuillets de zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**).

IV.3 Synthèse en présence des composés bifonctionnels

IV.3.a Protocole de synthèse

Les protocoles de synthèse des composés bifonctionnels ($C_{22}\text{-SDA}$) sont donnés en Annexe I. Ils sont utilisés tels quels, sous la forme de bromures.

Les matériaux sont préparés suivant un protocole de synthèse classique (voir chapitre II.2.a). Typiquement, une quantité prédéfinie de composé bifonctionnel (C₂₂-SDA) est ajoutée dans une chemise en PTFE de 30 mL, puis homogénéisée dans 5,31 g d'eau déionisée. 0,33 g d'hydroxyde de sodium est alors ajouté, dissous presque instantanément, suivi de 0,09 g de sulfate d'aluminium. Après 5 minutes d'homogénéisation, 2,88 g de TEOS sont additionnés au goutte-à-goutte. Enfin, 4,55 g d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,53M sont ajoutés, portant le milieu de synthèse à la composition molaire suivante : 100 SiO₂:1 Al₂O₃:30 Na₂O:16 H₂SO₄:10 C₂₂-SDA:4000 H₂O. Le pH du milieu de synthèse est égal à 12. Le mélange est ensuite homogénéisé à 1.000 tours/minute durant 30 minutes. La chemise est alors replacée dans son autoclave d'origine, lui-même placé en conditions hydrothermales à une température comprise entre 130 et 150°C dans une étuve munie d'un système de type "tourne-broche", permettant l'agitation de 8 autoclaves simultanément. La vitesse d'agitation est de 30 tours/minute. Après synthèse, le produit est filtré et lavé abondamment à l'eau, puis séché une nuit à 100°C.

Une zéolithe ZSM-5 classique, de taille micrométrique et de morphologie prismatique, a également été préparée à partir du même type de milieu de synthèse en introduisant 1,39 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) 1 M (au lieu d'un composé bifonctionnel) et 3,93 g d'eau déionisée (au lieu de 5,31 g) de manière à comparer les résultats obtenus. Le milieu de synthèse possède alors la composition suivante : 100 SiO₂:1 Al₂O₃:30 Na₂O:16 H₂SO₄:20 TPA⁺:4000 H₂O.

Au cours de ce travail, l'influence du composé bifonctionnel, de la composition molaire du milieu de synthèse, de l'ajout de germes et des conditions de synthèse hydrothermale a été étudiée.

IV.3.b Rôle structurant des composés bifonctionnels

Pour évaluer le potentiel structurant des différents composés bifonctionnels présentés sur la **Figure 3**, une première série de synthèses a été réalisée à 150°C durant 5 jours. Les matériaux obtenus sont caractérisés par la technique de diffraction de rayons X. Ils sont comparés à une zéolithe ZSM-5 synthétisée en présence de l'agent structurant classique, le cation TPA⁺ (noté C₃-N(C₃)₃). Les diffractogrammes sont représentés sur la **Figure 7**.

Conformément aux résultats de la littérature, le composé C₂₂-N(C₃)₂ (**Fig 7.b**) ne semble pas orienter la cristallisation de la zéolithe. En effet, les espèces organiques de type trialkylamine sont peu favorables à la formation du réseau poreux bidimensionnel de la zéolithe ZSM-5, contrairement aux espèces de type tétraalkylammonium.^{28,29} Les autres matériaux synthétisés en présence de composés bifonctionnels, de type tétraalkylammonium, démontrent un certain degré de mésostructuration caractérisé par la présence de larges pics de diffraction aux bas angles ($2\theta = 4,2, 4,5$ et $5,8^\circ$ (CuK α)). Ces pics disparaissent après calcination, signifiant que l'organisation des matériaux à l'échelle mésoscopique est due à la présence des composés bifonctionnels.

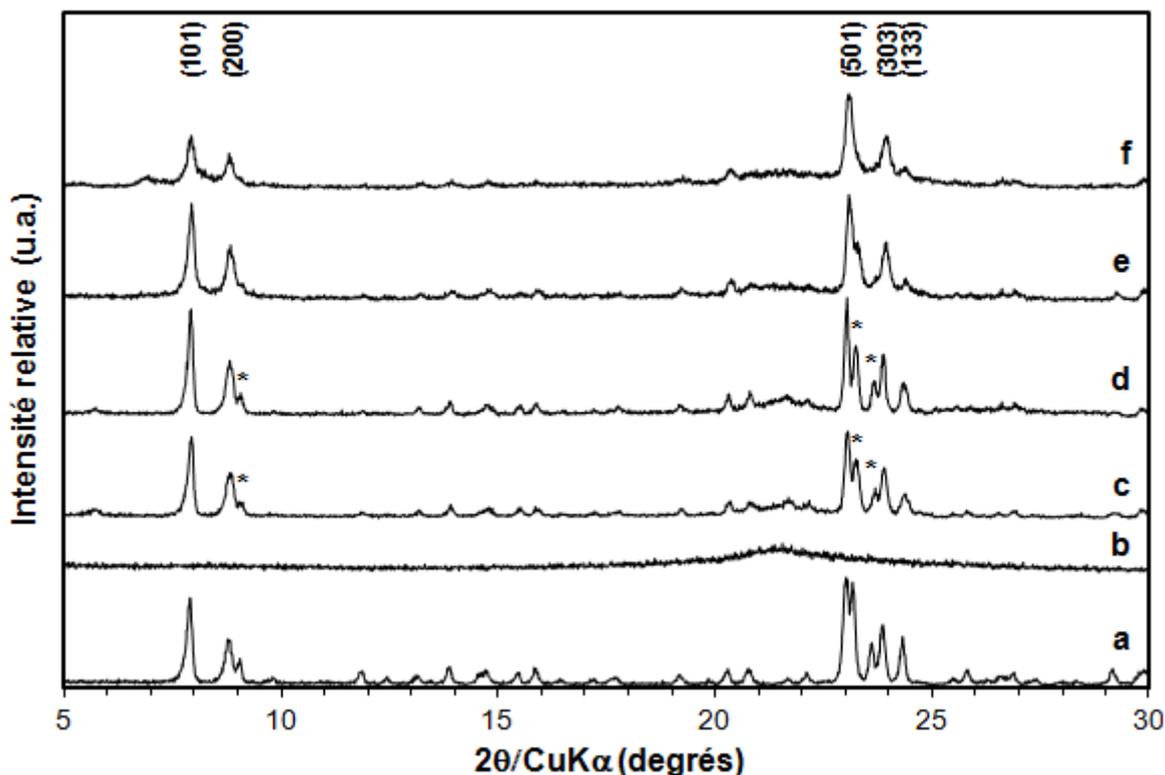


Fig.7: Diffractogrammes de rayons X des matériaux non-calcinés synthétisés en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_2$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (c), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (d), de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (e) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (f). Les pics de diffraction correspondant à la zéolithe de type structural MFI et n'appartenant pas aux plans cristallographiques (h0l) sont indiqués par un astérisque. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline MFI sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Dans le cas des diffractogrammes c à f, seuls les pics de diffraction aux grands angles ($2\theta > 6^\circ$) relatifs aux plans cristallographiques (h0l) sont suffisamment intenses pour être convenablement indexés dans le système orthorhombique de la zéolithe ZSM-5. Cette observation laisse supposer que les composés bifonctionnels inhibent la croissance des cristaux selon l'axe cristallographique *b*, comme reporté par Choi *et al.*¹⁸ Quelques pics de diffraction additionnels, correspondant à la zéolithe ZSM-5 mais n'appartenant pas aux plans cristallographiques (h0l), sont également observables dans le cas de composés bifonctionnels monoazotés (Fig 7.c-d).

Aux bas angles, les diffractogrammes de rayons X des différents matériaux synthétisés en présence de composés bifonctionnels, présentés sur la Figure 8, mettent en évidence des pics de diffraction caractéristiques d'une forte corrélation structurale, pouvant résulter de l'organisation lamellaire de feuillet de zéolithe. Seul le composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ conduit à une mésostructure parfaitement organisée, matérialisée par un pic de diffraction intense à $2\theta = 1,45^\circ$. Sa distance interréticulaire, représentant la distance entre deux feuillets zéolithiques, est égale à 6,1 nm. Il est à noter que le pic de diffraction à $2\theta = 5,8^\circ$ peut être attribué à la présence de magadiite résiduelle.

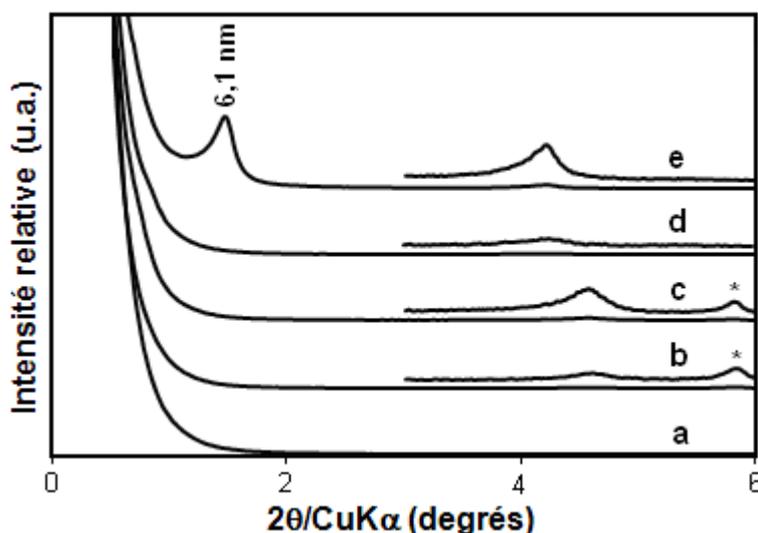


Fig.8: Diffractogrammes de rayons X aux bas angles des matériaux non-calcinés synthétisés en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (c), de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (d) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (e). La section appartenant au domaine angulaire 2θ compris entre $3,5$ et 6° a été agrandie 10 fois. Le pic de diffraction attribué à la magadiite est indiqué par un astérisque. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées afin de caractériser les matériaux cristallisés synthétisés en présence des deux composés bifonctionnels monoazotés, $C_{22}-N(C_3)_3$ et $C_{22}-N(C_3)_2C_6$, comparativement à une zéolithe ZSM-5 classique synthétisée en présence du cation $C_3-N(C_3)_3$ et à une zéolithe ZSM-5 composée de nanofeuillets et synthétisée en présence du composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$.

IV.3.c Caractérisations complémentaires des matériaux

IV.3.c.1 Morphologie et dimensions

Les dimensions et la morphologie des différents matériaux ont été évaluées par des techniques de microscopie électronique. La **Figure 9** présente des images de MEB ainsi obtenues. Des cristaux micrométriques de forme prismatique, caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 de type structural **MFI** sont obtenus en présence de l'agent structurant classique, le cation $C_3-N(C_3)_3$ (**Figure 9.a**). L'épaisseur des cristaux, selon l'axe b , est comprise entre 2,5 et 3,5 μm et correspond à celle couramment décrite dans la littérature.^{16,17} Le remplacement d'une des chaînes propyles du composé $C_3-N(C_3)_3$ par une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone résulte en l'obtention de matériaux lamellaires d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm (**Figure 9.b-c**). Ainsi, les composés bifonctionnels monoazotés inhibent la croissance des cristaux conformément aux observations réalisées par DRX. La disposition des feuilletts semble aléatoire. Ils s'étendent de manière irrégulière, selon les directions perpendiculaires à l'axe d'inhibition, sur plusieurs micromètres. En plus des matériaux lamellaires, de la matière sans morphologie définie peut être visualisée. Il s'agit de matière amorphe résiduelle. Ces deux matériaux diffèrent de celui obtenu en présence du composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$. Les feuilletts observés ont une épaisseur comprise entre 30 et 50 nm et forment des agrégats de taille comprise entre 3 et 8 μm et de morphologie rose des sables (**Fig 9.d**).

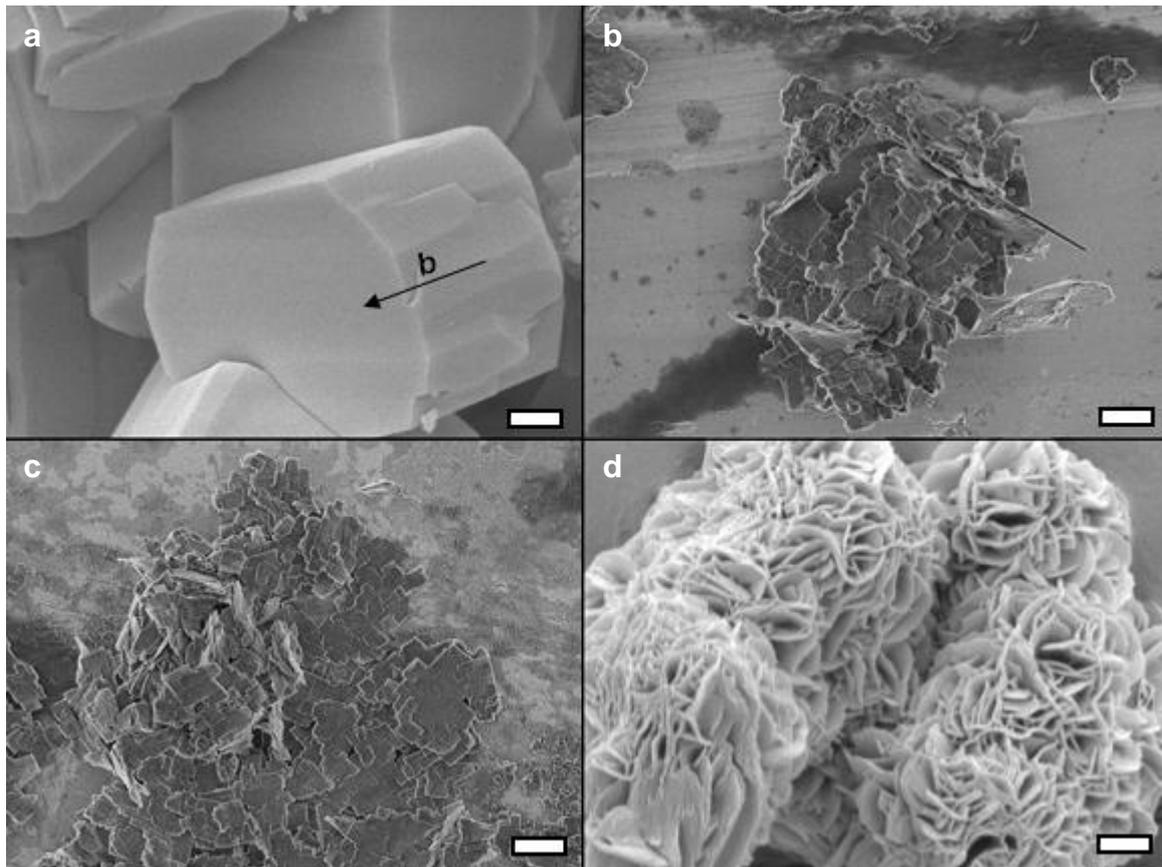


Fig.9 : Images de MEB des matériaux non calcinés obtenus en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (c) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (e). L'échelle représente 1 μm

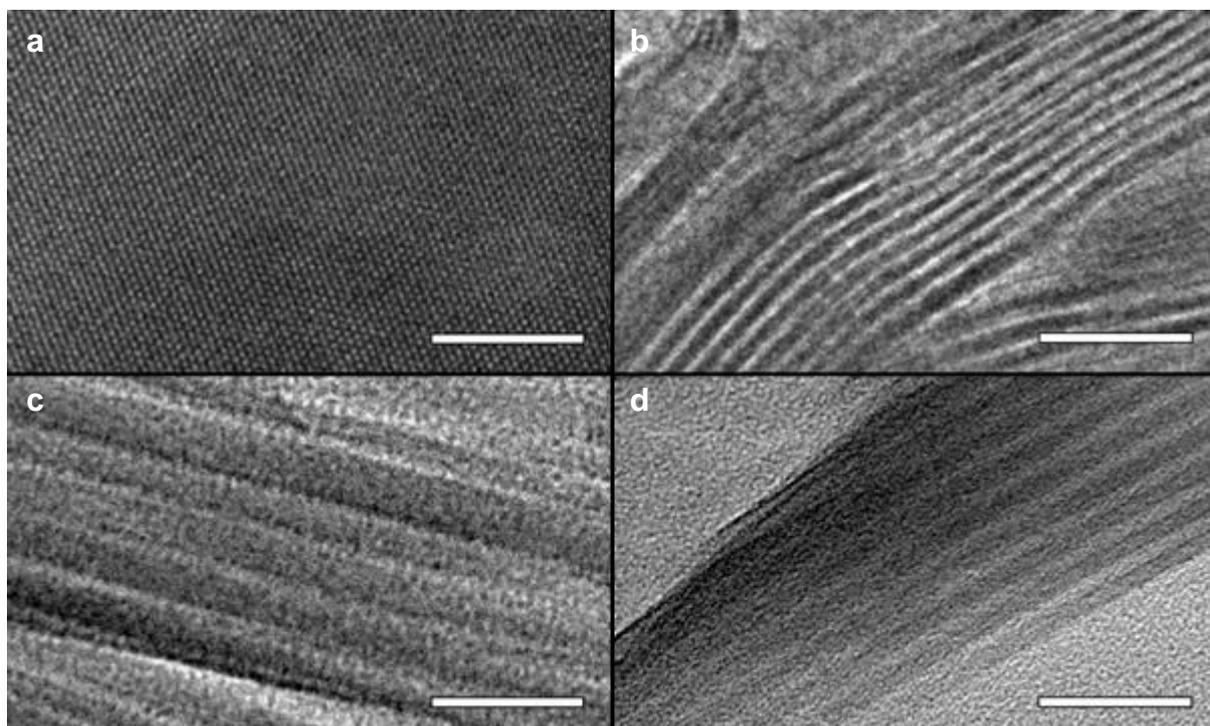


Fig.10 : Images de MET sur coupe des matériaux non calcinés obtenus en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (c) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (e). L'échelle représente 20 nm

La composition de ces feuilletts a été observée plus en détail par microscopie électronique en transmission sur coupe. Des images sont présentées sur la **Figure 10**. À titre de comparaison, l'image d'une zéolithe ZSM-5 synthétisée en présence du cation $C_3-N(C_3)_3$ est également présentée (**Fig 10.a**). Lorsqu'un des deux composés bifonctionnels monoazotés est utilisé, une alternance de nanofeuillets de zéolithe et de couches micellaires est visible (**Fig 10.b-c**). Ces résultats sont comparables aux nanofeuillets multilamellaires obtenus lors de l'utilisation du composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (**Fig 10.d**). Les distances interlamellaires moyennes en présence des composés $C_{22}-N(C_3)_3$, $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$, sont respectivement de 2,9, 6,0 et 5,5 nm. Ces valeurs sont légèrement sous-évaluées. En effet, par DRX une distance interlamellaire égale à 6,1 nm a été déterminée dans le cas du composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$. De plus, l'épaisseur des nanofeuillets observée en présence du composé monoazoté $C_{22}-N(C_3)_3$ est inférieure à celle observée en présence du composé diazoté $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (2 nm, contre 3 nm). Pour la première fois, la croissance des nanofeuillets semble être inhibée au-delà de 2 nm, soit approximativement une maille de la structure MFI selon l'axe cristallographique b et ce grâce à l'utilisation d'un composé bifonctionnel monoazoté spécifique. Cette observation confirme ce qui pouvait être déduit de la littérature, c'est-à-dire que l'épaisseur des nanofeuillets est fonction du nombre de fonctions azotées constituant le composé bifonctionnel. Elle permet également de conforter les observations réalisées par modélisation moléculaire.

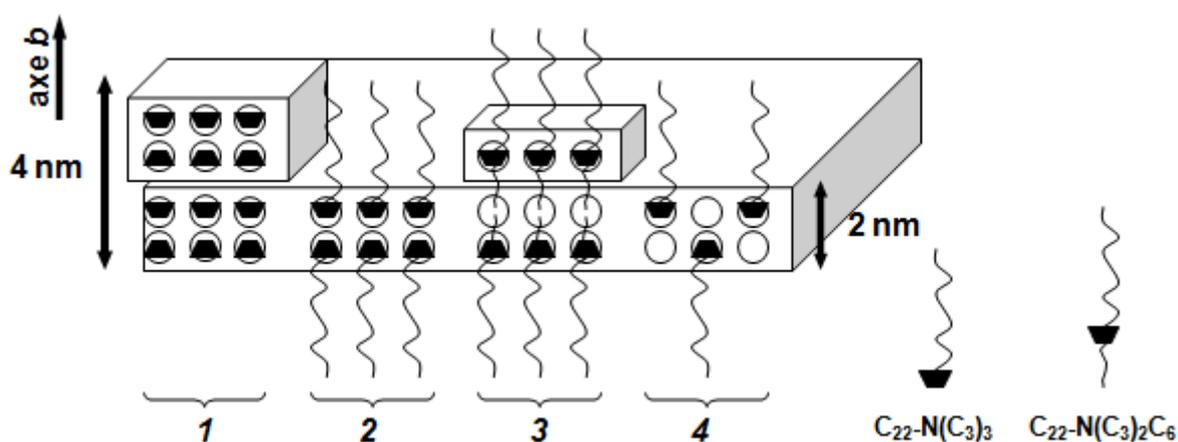


Fig.11 : Représentation schématique des différentes configurations possibles des composés bifonctionnels monoazotés au sein d'un nanofeuillet de zéolithe ZSM-5, comparativement à l'agent structurant classique, le $C_3-N(C_3)_3$ (cas 1)

Les différentes configurations possibles des composés bifonctionnels monoazotés au sein de la zéolithe ZSM-5 sont schématisées sur la **Figure 11**. La variation d'épaisseur des nanofeuillets entre les deux composés bifonctionnels monoazotés peut s'expliquer par la présence de la chaîne alkyle terminale à 6 atomes de carbone, qui se situe préférentiellement le long des canaux linéaires, suivant l'axe b . L'accommodation d'une, voire de deux chaînes alkyle (C_6) au sein d'un même canal semble défavorable, d'autant plus que la longueur de la chaîne alkyle (C_6) représente la distance entre deux sites de structuration. En prenant en compte l'épaisseur des nanofeuillets observée par MET (3 nm), le composé $C_{22}-N(C_3)_2C_6$

semble alors adopter la configuration représentée selon le cas 3. Le composé $C_{22}-N(C_3)_3$ peut quant à lui adopter une des trois configurations représentées, mais les observations réalisées par MET indiquent que ce composé adopte préférentiellement les configurations représentées par les cas 2 ou 4 (épaisseur d'un nanofeuillet égale à 2 nm). L'étude thermogravimétrique présentée à la suite indique que le cas 4 est le plus probable.

Les composés bifonctionnels monoazotés permettent ainsi de synthétiser des matériaux lamellaires d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm, eux-mêmes composés de nanofeuillets zéolithiques, d'une épaisseur comprise entre 2 et 3 nm, en alternance avec des couches micellaires d'une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm. Une analyse par microscopie haute-résolution s'avèrerait nécessaire afin de visualiser les feuillet pentasil constituant ces nanofeuillets et permettant de leur attribuer le type structural MFI.

IV.3.c.2 Composition chimique

La quantité de matière organique présente au sein des matériaux, permettant de déduire le nombre de composés occlus par maille de zéolithe, a été évaluée par analyse thermogravimétrique sous flux d'air. Une première série d'analyses a été réalisée sur les matériaux bruts de synthèse, lavés abondamment à l'eau déionisée. La **Figure 12** présente la perte de masse observée pour les différents matériaux en fonction de la température.

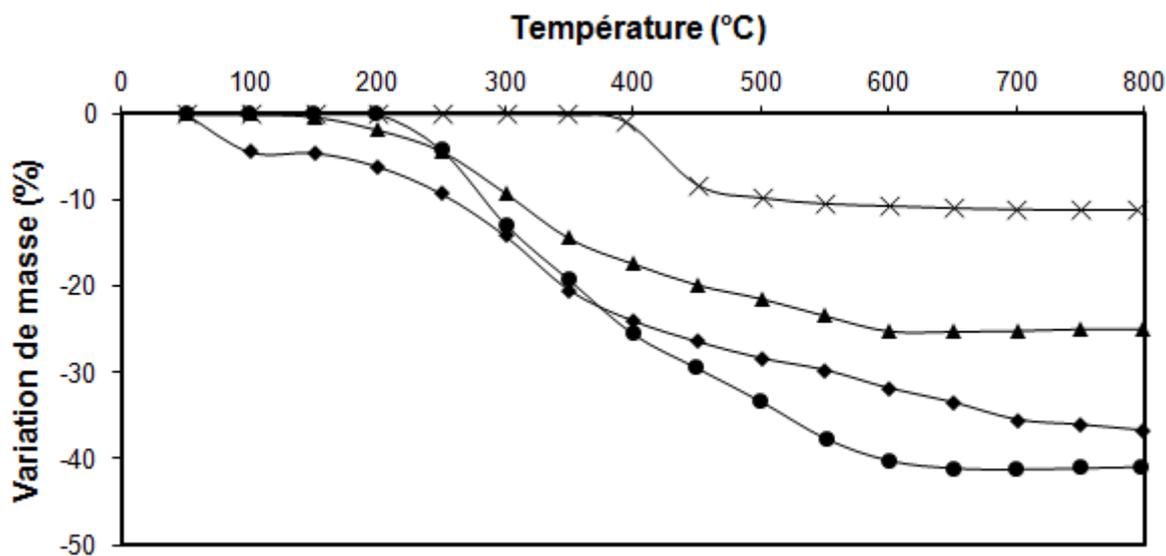


Fig.12 : Courbes ATG des matériaux non calcinés obtenus en présence du $C_3-N(C_3)_3$ (croix), $C_{22}-N(C_3)_3$ (triangle), $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (losange) et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (rond) après lavages à l'eau

À une température inférieure à 200°C, une perte de masse initiale correspondant à la désorption de molécules d'eau, phénomène endothermique caractérisé par ATD (non représentée) est obtenue. Il convient de noter que le matériau synthétisé en présence du $C_3-N(C_3)_3$ présente une perte de masse initiale négligeable. Entre 200°C et 700°C, une deuxième perte de masse caractérise la combustion des composés organiques (phénomène exothermique par ATD). Cette perte de masse est largement supérieure aux prédictions : une contribution de la part de composés bifonctionnels non-occlus dans la porosité de la zéolithe mais présents au

sein de la couche micellaire, voire au niveau de l'espace interlamellaire entre les feuillets résiduels de magadiite, est ainsi suspectée. Afin d'extraire ces composés non-structurants, les échantillons sont traités dans un mélange acide chlorhydrique/éthanol, sous agitation à 80°C durant une nuit. Ils sont alors récupérés par centrifugation, puis lavés plusieurs fois à l'éthanol avant d'être à nouveau analysés. La **Figure 13** présente les nouvelles pertes de masse observées pour les différents matériaux en fonction de la température après l'extraction des composés bifonctionnels non-structurants.

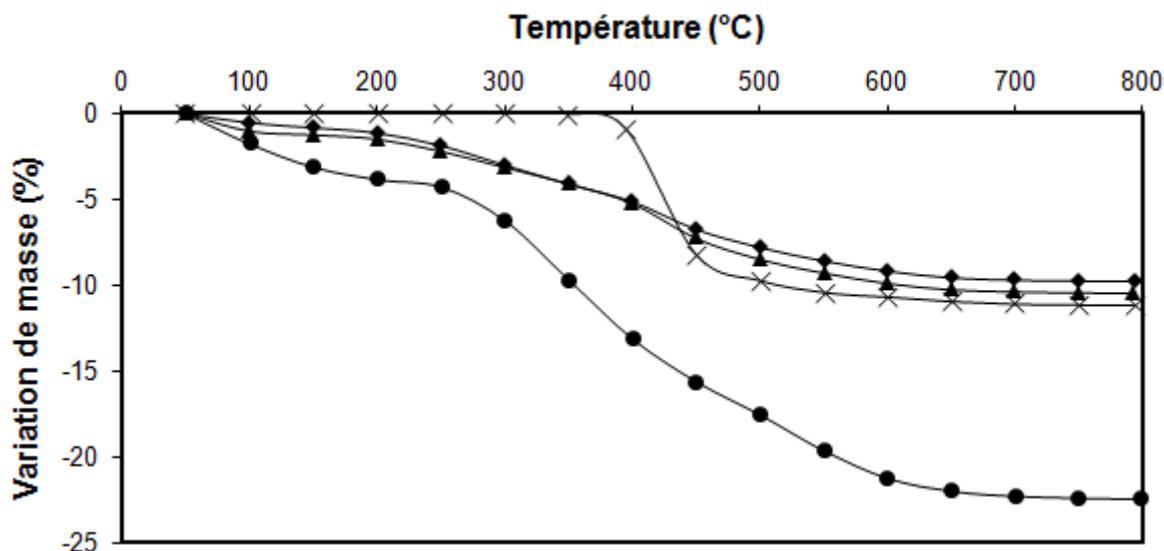


Fig.13: Courbes ATG des matériaux non calcinés obtenus en présence du $C_3-N(C_3)_3$ (croix), $C_{22}-N(C_3)_3$ (triangle), $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (losange) et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (rond) après extraction des composés bifonctionnels non-structurants dans un mélange HCl/éthanol

Le **Tableau 2** permet de comparer les différentes pertes de masse observées, attribuées à la décomposition thermique de la matière organique au sein des matériaux, et la perte de masse théorique calculée en considérant une maille de zéolithe ZSM-5 anhydre de rapport molaire Si/Al = 23. Une bonne adéquation est observée entre la théorie et l'expérimental dans le cas des composés $C_3-N(C_3)_3$ et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ après extraction des composés non-structurants. Dans le cas des composés bifonctionnels monoazotés, il est avancé qu'une maille ne peut accueillir que jusqu'à deux composés, pour quatre sites de structuration, du fait de l'encombrement stérique généré par la chaîne hydrophobe (voir **Figure 11**, cas 3 et 4). Les pertes de masse expérimentales après extraction observées, bien que du même ordre de grandeur que les pertes de masse théoriques, sont inférieures à celles attendues. Cette différence laisse supposer :

- Que ces deux échantillons contiennent une fraction non-négligeable de matière amorphe ou d'une autre phase cristalline, en particulier la magadiite,
- Ou que les composés sont partiellement dégradés au cours de la synthèse, du fait des conditions réactionnelles utilisées,
- Ou que l'extraction réalisée dans un mélange HCl/éthanol a également extrait une partie des composés organiques structurants.

Tab.2: Comparaison des pertes de masse relevées par ATG et des pertes de masse théoriques et détermination du nombre de composés par maille de zéolithe ZSM-5

Composé	$C_3-N(C_3)_3$	$C_{22}-N(C_3)_3$	$C_{22}-N(C_3)_3C_6$	$C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$
Nombre théorique de composé par maille de MFI	4	2	2	2
Masse molaire des composés (g/mol)	186	452	494	566
Perte de masse théorique anhydre (%) ⁽¹⁾	11,3	13,4	14,4	16,2
Perte de masse avant extraction (%) ⁽²⁾	11,2	23,1	30,7	40,9
Perte de masse après extraction (%) ⁽²⁾	11,0	9,2	8,7	18,2
Rapport quantité occluse après extraction / quantité théorique	1,0	0,7	0,6	1,1
Nombre expérimental de composé par maille de MFI	4,0	1,4	1,2	2,2

⁽¹⁾ Les pertes de masse théoriques ont été déterminées à partir d'une maille de zéolithe ZSM-5 de composition chimique $[Na_4Al_4Si_{92}O_{192}]$ et de masse molaire $M_{MFI} = 5856$ g/mol

⁽²⁾ La décomposition thermique de la matière organique a lieu dans le domaine de température compris entre 200 et 700°C

L'intégrité du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire du proton en milieu liquide. La **Figure 14** représente les spectres RMN₍₁₎ ¹H du composé tel qu'initialement ajouté dans le milieu réactionnel (**Fig 14.a**) et après son occlusion dans la porosité de la zéolithe formée (**Fig 14.b**). La zéolithe est alors dissoute au préalable dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique.

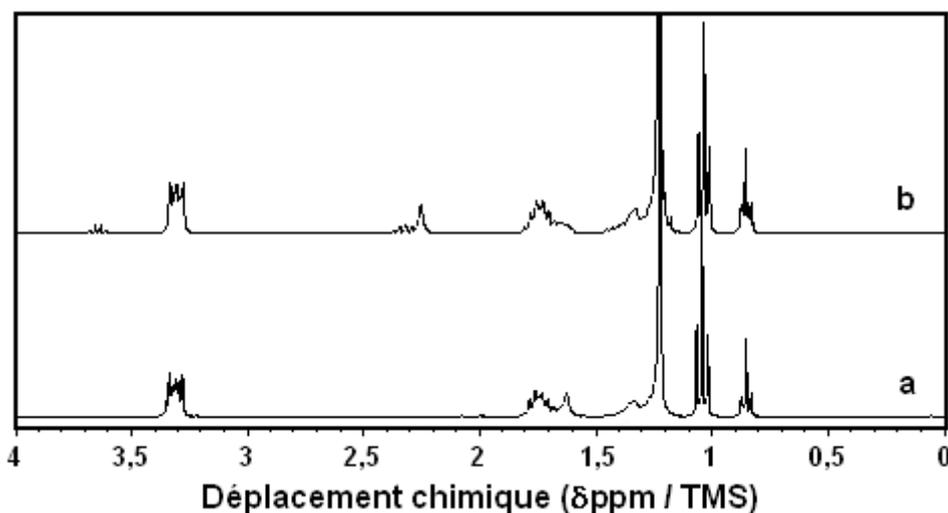


Fig.14: Spectres RMN du proton en milieu liquide du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ tel qu'initialement ajouté dans le milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans la porosité de la zéolithe formée (b)

En se basant sur le rapport d'intégration de la surface des pics, moins de 5 % du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ initial a été dégradé, après 5 jours à 150°C sous les conditions hydrothermales appliquées. Les actions de structuration et de texturation sont donc favorisées par les composés bifonctionnels, et non par des produits de dégradation. L'hypothèse d'une

dégradation partielle des composés bifonctionnels monoazotés, afin d'expliquer l'écart constaté entre les valeurs théoriques et expérimentales dans le **Tableau 2**, est ainsi écartée.

IV.3.c.3 Caractéristiques texturales

Les caractéristiques texturales des échantillons calcinés ont été évaluées par physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K sont représentées sur la **Figure 15**.

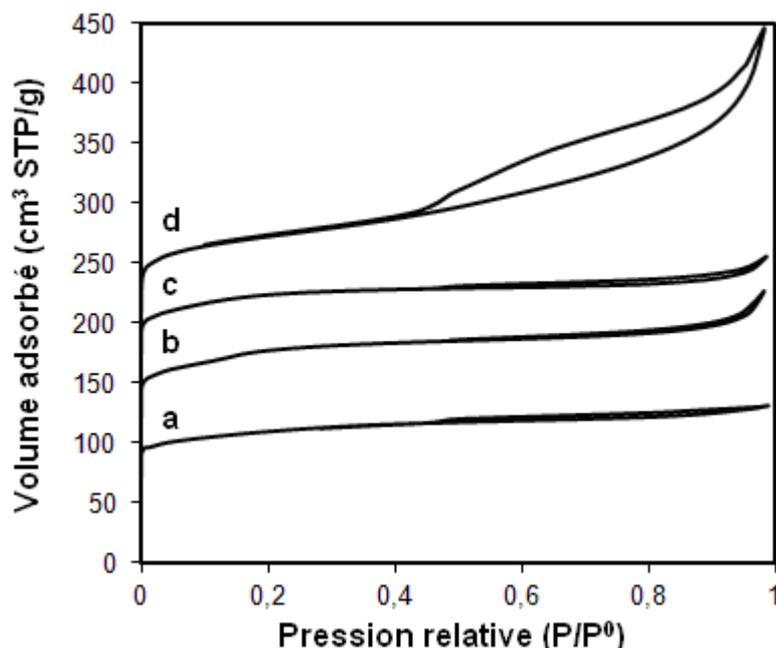


Fig.15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux calcinés synthétisés en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (c) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (d). Les isothermes sont décalées verticalement de $50 \times n \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ($n = 0, 1, 2 \text{ et } 3$)

L'isotherme du matériau obtenu avec le composé $C_3-N(C_3)_3$ est de type I, caractéristique d'un solide purement microporeux (**Fig 15.a**). Pour les autres échantillons, les isothermes obtenues sont de type IV. L'hystérèse, particulièrement prononcée dans le cas du matériau obtenu avec le composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$, caractérise la présence de mésopores. À noter cependant que les surfaces microporeuse et externe peuvent difficilement être différenciée pour deux raisons : une transition de phase typique de la zéolithe ZSM-5, ayant lieu à une pression relative $P/P^0 = 0,15$ et qui correspond au passage de l'azote condensé dans les pores d'un état désordonné à un état de plus grand ordre,^{30,31} et le large domaine mésoporeux prenant place à la suite de cette transition.

Les caractéristiques texturales sont relevées dans le **Tableau 3**. La surface spécifique du matériau est nettement augmentée lorsqu'un des composés bifonctionnels est utilisé. Il semble raisonnable de penser que la surface externe, influencée par les dimensions et la morphologie des cristaux, est le principal contributeur de cette augmentation de la surface spécifique.²⁰ En particulier, les composés monoazotés entraînent la formation de matériaux

lamellaires non agrégés, ce qui explique leur haute surface spécifique. En relation avec les observations réalisées par MEB, le matériau obtenu avec le composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6$ possède une mésoporosité exaltée qui s'explique par un important volume intercrystallin défini entre les nanofeuillets zéolithiques.

Les volumes microporeux des matériaux sont semblables à ceux d'une zéolithe ZSM-5 classique, ce qui tend à réfuter l'hypothèse de la présence d'une phase parasite (amorphe ou magadiite). Ainsi, il est avancé que les lavages réalisés afin d'extraire les composés organiques non-structurants ont également pu extraire une partie des composés organiques structurants. Il convient de noter que le volume microporeux observé en présence du composé $C_3\text{-N}(\text{C}_3)_3$ est légèrement plus faible que celui attendu dans le cas d'une zéolithe ZSM-5.

Tab.3: Caractéristiques texturales des matériaux calcinés synthétisés en présence de $C_3\text{-N}(\text{C}_3)_3$, de $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$, de $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$, et de $C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6$

Composé	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	$V_{\text{més0}}$ (cm ³ /g)
$C_3\text{-N}(\text{C}_3)_3$	317	0,16	0,03
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$	431	0,18	0,08
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$	418	0,18	0,04
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6$	465	0,18	0,25

La surface spécifique est évaluée à partir de la branche d'adsorption, à une pression relative P/P^0 comprise entre 0,1 et 0,3. Le volume microporeux est déterminé par la méthode "single point", à $P/P^0 = 0,26$. Le volume mésoporeux est alors défini comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

À la suite de ces caractérisations, il apparait que les deux composés bifonctionnels monoazotés, le $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$ et le $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$, ont permis d'obtenir des matériaux lamellaires d'une épaisseur inférieure à 100 nm. Ces matériaux non-calcinés sont issus d'un empilement de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI) d'une épaisseur comprise entre 2 et 3 nm, en alternance avec des couches organiques formées par la micellisation des chaînes hydrophobes. Ces composés sont intacts au sein de la porosité des matériaux. Les caractéristiques texturales résultantes après calcination sont exaltées par rapport à une zéolithe ZSM-5 classique.

Cette étude, initiée au sein de l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée de l'IS2M, a été transposée à IFP Energies nouvelles. Une synthèse réalisée dans un autoclave de 30 mL permet d'obtenir 1 g de produit brut (soit 0,75 g de produit calciné). Afin d'évaluer les propriétés catalytiques de ces matériaux, au moins 5 g de produit calciné sont nécessaires. La partie suivante s'attache ainsi à étudier la répétabilité de la synthèse du matériau obtenu avec le composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$, qui offre les résultats les plus intéressants. L'effet de plusieurs paramètres réactionnels sera également discuté.

IV.3.d Répétabilité

Les premières synthèses se placent dans des conditions strictement identiques à celles décrites dans le protocole de synthèse. La **Figure 16** présente les diffractogrammes obtenus dans le cas de deux d'entre-elles.

Les matériaux synthétisés contiennent, en plus d'une phase cristalline **MFI**, plusieurs espèces cristallines indésirables. En particulier un polysilicate lamellaire, la magadiite, semble prédominer. Le matériau de la **Figure 16.a** contient également de la mordénite (**MOR**), phase cristalline parasite de la phase **MFI** et apparaissant généralement à des rapports molaires de gel Si/Al plus faibles et à de fortes concentrations en cation sodium. À des rapports molaires de gel Si/Al encore plus faibles, la ferriérite (**FER**) cristallise favorablement.³² Ici, à un même rapport molaire Si/Al du gel de synthèse de départ (= 50), de la ferriérite est présente dans le matériau de la **Figure 16.b**.

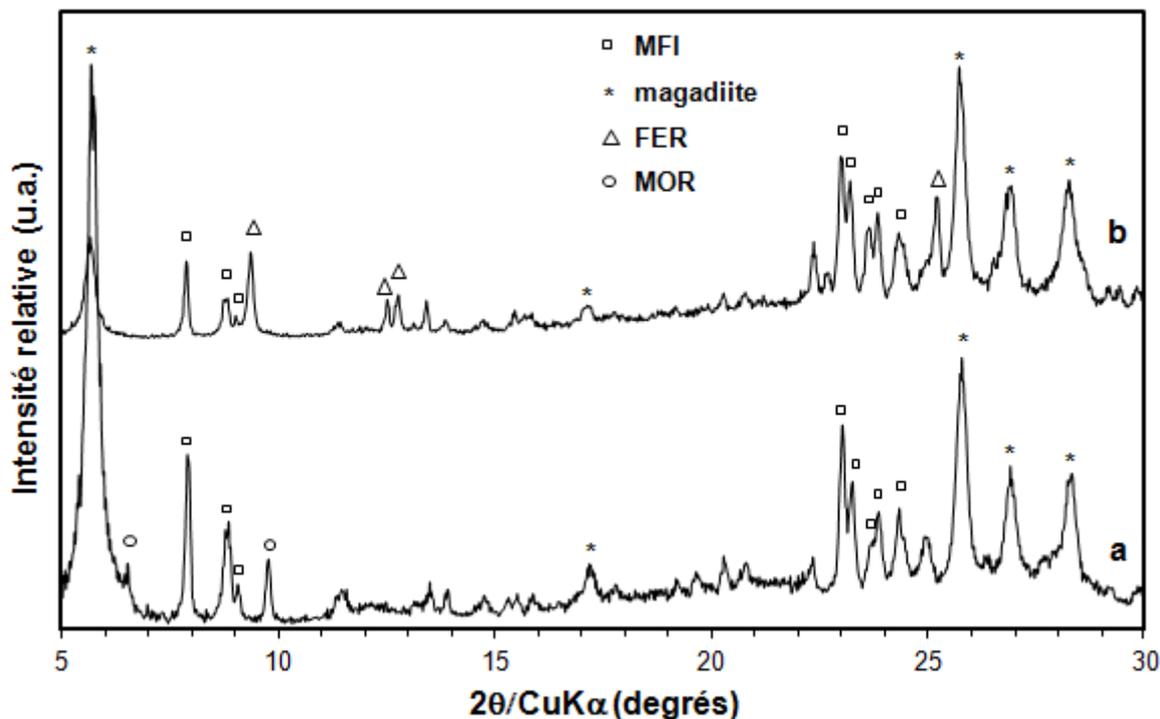


Fig.16: Diffractogrammes de rayons X de matériaux synthétisés en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 5 jours à $150^\circ C$. Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Suite à ces résultats, il apparaît que la répétabilité de cette synthèse est plus complexe qu'escompté : un des paramètres réactionnels semble avoir été sous-estimé au cours de la préparation des premiers matériaux. L'impact de nombreux paramètres a été évalué par la suite, afin d'identifier les paramètres influents et notamment celui affectant la répétabilité des synthèses. Parmi eux, la modification des facteurs suivants n'ont pas permis d'améliorer significativement les résultats de synthèse obtenus :

- Type et volume occupé de l'autoclave,
- Lot de synthèse du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ (de spectres RMN₍₁₎¹H comparables),
- Source d'aluminium,
- Durée d'homogénéisation avant l'ajout de la source de silice,
- Source d'acide sulfurique,
- Préchauffage de l'étuve.

IV.3.d.1 Effet de la durée de synthèse hydrothermale

Une cinétique de cristallisation, présentée sur la **Figure 17**, a été réalisée à 150°C entre 3 et 14 jours. Initialement, un mélange de magadiite, de zéolithe ZSM-5 et de mordénite est observé après 3 jours. En augmentant la durée de synthèse les phases cristallines magadiite, **MFI** et **MOR** disparaissent progressivement du diffractogramme au profit de l'apparition d'une phase cristalline **FER**. Ainsi, au-delà de 8 jours, la phase **MFI** se retrouve à l'état de traces dans le matériau obtenu. La phase **FER** devient prédominante après 14 jours, en présence d'une phase magadiite minoritaire.

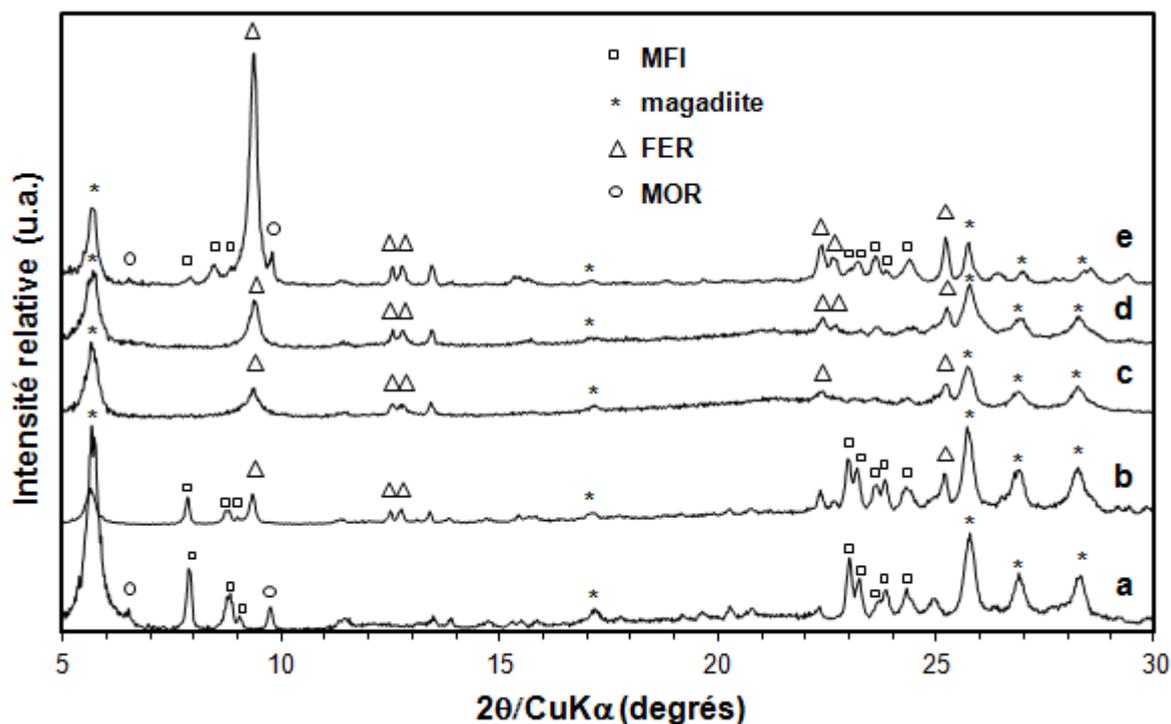


Fig.17: Diffractogrammes de matériaux synthétisés en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 3 jours (a), 5 jours (b), 8 jours (c), 11 jours (d) et 14 jours (e) à 150°C. Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Tout comme les zéolithes de type structuraux **MFI** et **MOR**, la ferriérite présente une structure composée d'unités de construction secondaires 5-1. Classiquement, des zéolithes de type structural **FER** sont obtenues en présence de divers agents structurants tels que la pyrrolidine, la pipéridine, l'éthylènediamine... mais également de plusieurs alkylamines allant du propyl- au pentyl-.³³⁻³⁶ Il est à noter que parmi les ammoniums quaternaires tétrasubstitués de type alkyltriméthylammonium ($R-N(R^\circ)_3$), seuls les composés incluant des groupements R° méthyles ($R-N(C_1)_3$) permettent de favoriser la formation d'une zéolithe de type structural **FER**.³⁷⁻³⁸

Afin d'expliquer l'incapacité des autres ammoniums quaternaires tétrasubstitués à diriger la formation du type structural **FER**, les énergies d'interaction des cations tétraméthyl-, éthyl- et propylammonium ($N(C_1)_4$, $N(C_2)_4$ et $N(C_3)_4$), ainsi que de la tripropylamine ($N(C_3)_3$), ont été comparées à des agents structurants classiques des zéolithes de type structural **FER** : la n-propylamine (C_3-NH_2), l'éthylènediamine ($H_2N-C_2-NH_2$) ainsi que la

pyrrolidine (C_4H_8-NH). Les résultats sont présentés sur la **Figure 18**. Contrairement aux agents structurants classiques, les composés organiques de type trialkylamine et tétraalkylammonium s'accrochent mal au sein des cages de la ferrière, de dimensions 0,42 x 0,54 nm. Au-delà des groupements méthyles, les chaînes alkyles R° sont fortement contraintes dans la porosité. Dans le cas de chaînes alkyles R° de type propyle, l'énergie d'adsorption est positive, indiquant une répulsion des composés avec la charpente de la zéolithe. Ainsi, ces composés ne semblent pas pouvoir favoriser la formation d'une zéolithe de type structural **FER**.

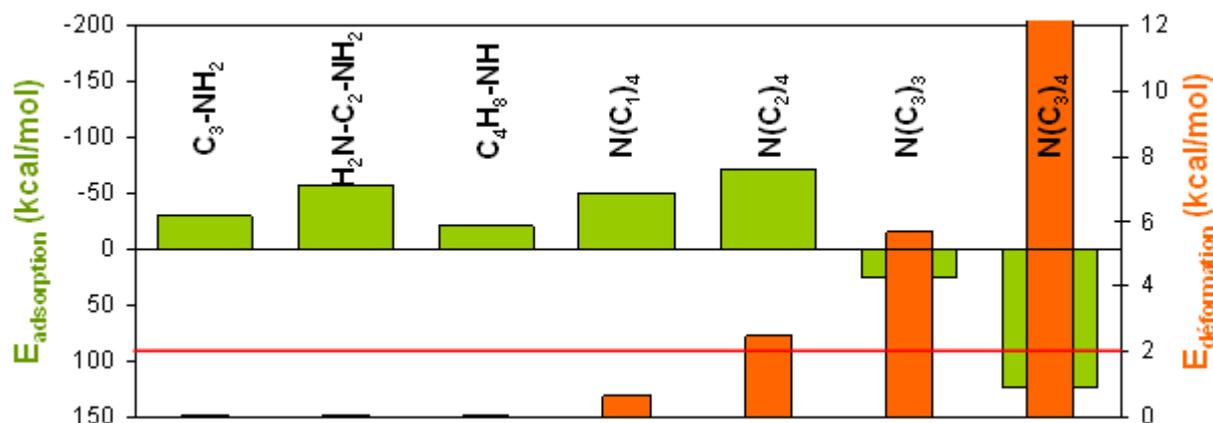


Fig.18: Énergies d'interaction de composés organiques de type $R-N(R^\circ)_3$, avec $R^\circ = C_1, C_2$ ou C_3 et $R = C_0, C_1, C_2$ ou C_3 au sein d'une zéolithe de type structural **FER**, comparativement aux agents structurants classiques conduisant à ce type structural (C_3-NH_2 , $H_2N-C_2-NH_2$ et C_4H_8-NH)

Le matériau obtenu après 14 jours en conditions hydrothermales à 150°C, essentiellement de structure **FER**, est dissous dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et analysé par RMN du proton en milieu liquide. Le spectre obtenu est comparé à ceux du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel, sur la **Figure 19**.

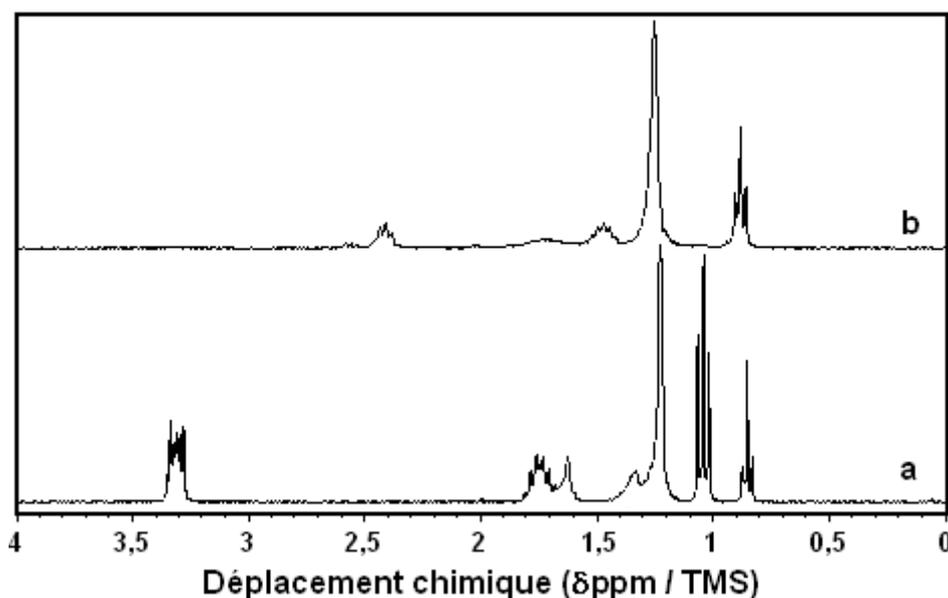


Fig.19: Spectres RMN du proton en milieu liquide du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans le matériau formé après 14 jours à 150°C (b)

Après 14 jours à 150°C en milieu basique, une dégradation complète du composé initial est observée. L'amine tertiaire correspondante, le $C_{22}-N(C_3)_2$, est alors formée *in situ*. La perte de masse attribuée à la teneur en matière organique, évaluée par ATG, est sensiblement égale à 6,5 % (soit 0,4 composé par maille de type structural **FER**). Cette valeur est faible, comparativement aux 4 agents structurants par maille de type structural **FER** typiquement nécessaire pour obtenir une zéolithe bien cristallisée.³⁵⁻³⁷ Il apparaît donc que l'amine $C_{22}-N(C_3)_2$, fortement contrainte au sein de la porosité d'une zéolithe de type structural **FER**, favorise indirectement la formation de cette zéolithe au détriment de la zéolithe ZSM-5.

Nous avons voulu vérifier cette hypothèse au cours d'une nouvelle synthèse, en utilisant initialement le composé $C_{22}-N(C_3)_2$. Cette fois-ci, la synthèse dure 10 jours afin de favoriser l'apparition d'une phase cristalline. Le diffractogramme de rayons X ainsi qu'une image de MEB sont présentés sur la **Figure 20**.

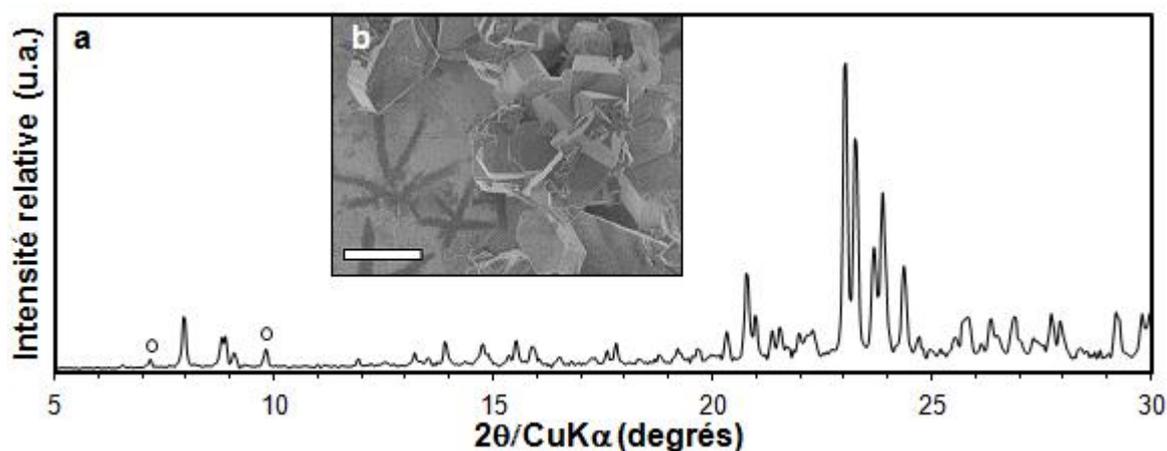


Fig.20: Diffractogramme de rayons X de la zéolithe synthétisée en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_2$ après 10 jours à 150°C (a) et image de MEB de la zéolithe (b). Les pics de diffraction attribués à la présence de mordénite sont indiqués par un cercle. Le diffractogramme a été enregistré en fentes variables. L'échelle représente 5 μ m

Contrairement à ce qui était attendu, aucune trace de ferriérite, ni de magadiite, n'est visible sur le diffractogramme (**Fig 20.a**) : à la place, une zéolithe de type structural **MFI** est obtenue. Le matériau contient également quelques traces de mordénite. Par MEB, des cristaux de morphologie prismatique et de taille micrométrique sont visibles (**Fig 20.b**). Ainsi, le composé $C_{22}-N(C_3)_2$ semble n'avoir aucun effet structurant spécifique. Selon le rapport Na_2O/H_2O du gel réactionnel et à une température de synthèse de 150°C, une zéolithe micrométrique de structure **MFI** peut être obtenue sans ajout d'un agent structurant organique, pour des durées de synthèse cependant plus longues.³⁹

La morphologie ainsi que les dimensions du matériau de type structural **FER** synthétisé en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ ont été analysées par des techniques de microscopie électronique à balayage (**Fig 21.a**) et en transmission (**Fig 21.b**).

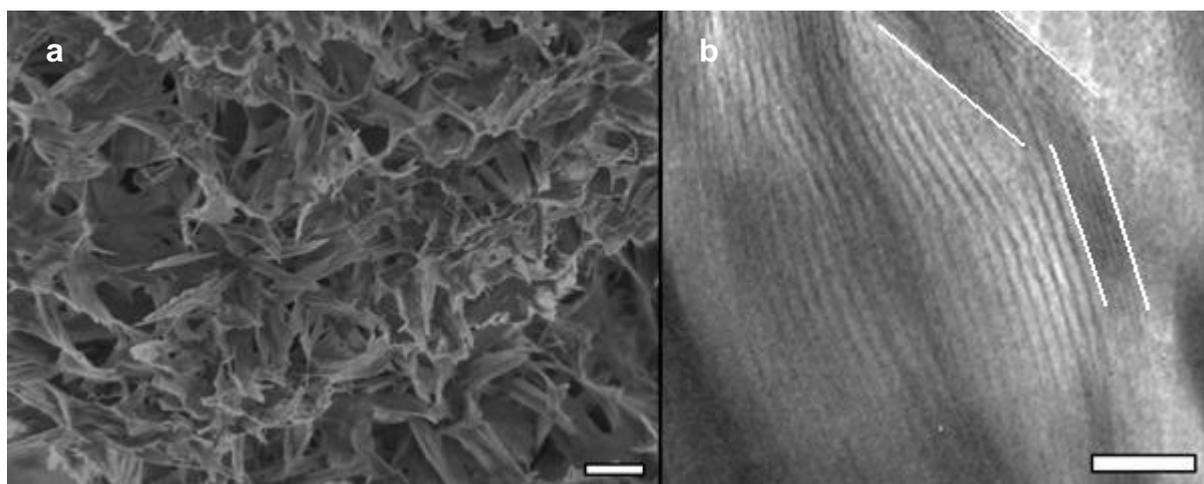


Fig.21 : Images de MEB (a) et de MET (b) de la zéolithe de type structural **FER** synthétisée en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 14 jours à 150 °C. Les échelles représentent respectivement 1 μm et 20 nm. Les feuillets de magadiite, phase minoritaire, sont indiqués entre les traits blancs

Malgré le changement de structure observé par DRX, la morphologie lamellaire des matériaux est préservée. Cependant, au lieu de feuillets planaires répartis de manière aléatoire, ce matériau révèle des aiguilles interconnectées. Ces mêmes aiguilles sont formées de nanofeuillets d'une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm, en alternance avec une couche organique. À partir des résultats obtenus par RMN₍₁₎ ¹H et ATG, cette couche organique pourrait être formée par le composé $C_{22}-N(C_3)_2$ micellisé.

La durée de synthèse hydrothermale, à 150°C, a un impact fort sur le matériau obtenu. Après 3 jours, le matériau comprend à la fois de la magadiite et des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Quelques traces de mordénite sont également observées en DRX. Cependant, sous les conditions hydrothermales utilisées, une dégradation du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ en $C_{22}-N(C_3)_2$ intervient. Ce produit de dégradation permet de former, indirectement, un matériau lamellaire composé de nanofeuillets de type structural **FER**, en alternance avec des couches micellaires, au détriment des phases cristallines initialement formées. En revanche, quand le composé $C_{22}-N(C_3)_2$ est ajouté dès le départ, la formation d'une phase **FER** n'est pas observée. Ainsi, sa formation semble nécessiter la cristallisation au préalable d'une phase **MFI** comme l'illustre la cinétique de cristallisation réalisée et présentée sur la **Figure 17**.

IV.3.d.2 Effet de la composition du gel de départ

La composition du gel de départ est un élément-clé de la synthèse de zéolithes. Durant cette étude, la composition de gel utilisée est favorable à l'obtention d'une zéolithe ZSM-5 et ce, même sans agent structurant. Cependant, l'influence de la quantité molaire de chaque réactif sur le matériau obtenu a été évaluée.

Dans le cas des composés bifonctionnels monoazotés, plusieurs gels de synthèse initiaux comportant un rapport molaire $C_{22}-SDA/Al_2O_3$ de 20 (au lieu de 10) ont abouti à un matériau strictement amorphe. Cette observation amène à penser qu'au delà d'une certaine

quantité introduite dans le milieu réactionnel, ces composés bifonctionnels favorisent une agrégation micellaire qui limite la diffusion des espèces aluminosiliciques et retardent ainsi la cristallisation du matériau. Ainsi, un rapport molaire $C_{22}\text{-SDA}/Al_2O_3$ de 10 a été préservé pour la suite de l'étude.

La cinétique de cristallisation du système réactionnel, mais également la nature des phases cristallisées dépendent de la quantité d'agent minéralisateur présente dans le gel de synthèse initial. Le rôle de l'acide sulfurique est plus complexe à cerner : d'une part, l'ajout d'acide diminue le pH du milieu, ce qui entraîne une concentration inférieure en anions hydroxyde dans le milieu réactionnel, et donc un possible ralentissement de la cinétique de cristallisation. Cependant, certains auteurs ont montré que les anions sulfates pouvaient également agir en tant qu'ion-promoteurs, multipliant par un facteur cinq la cinétique de cristallisation.⁴⁰ Plus précisément, ces ion-promoteurs accélèrent la formation des éléments siliciques $[SiO_2]_n$. La **Figure 22** présente les résultats obtenus en faisant varier les quantités respectives d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique.

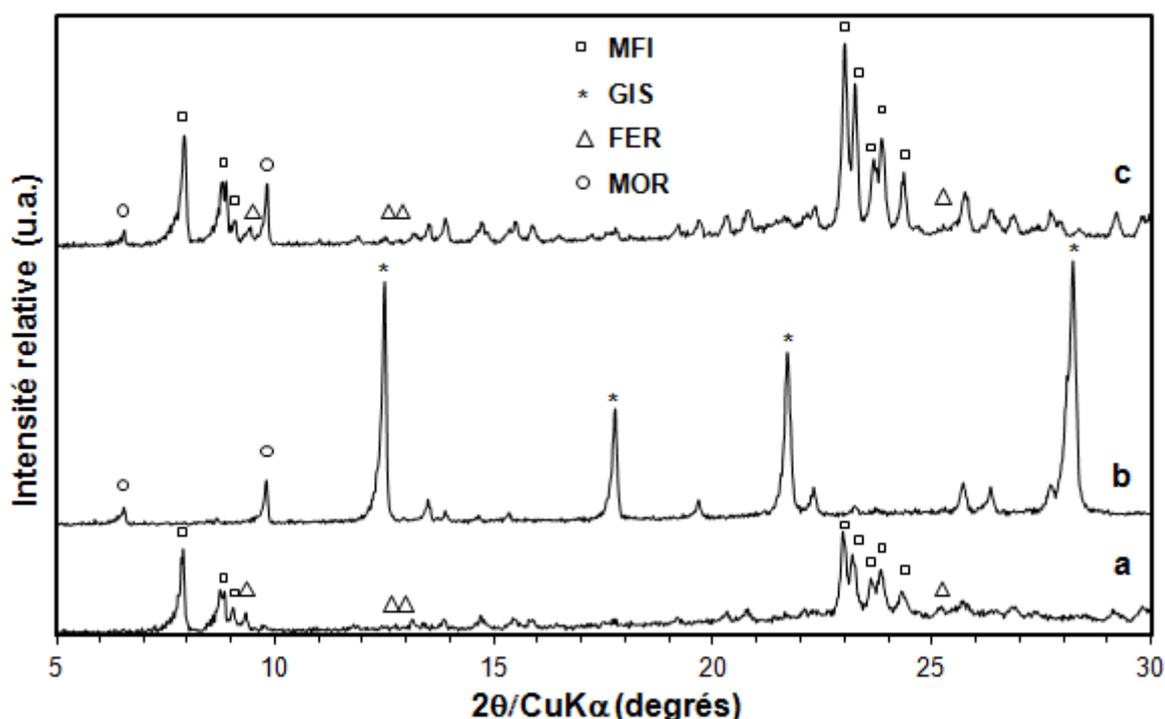


Fig.22: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du $C_{22}\text{-N}(C_3)_3$ après 5 jours à 150°C et à partir de la composition de gel suivante : $1 Al_2O_3:100 SiO_2:x Na_2O:y H_2SO_4:4000 H_2O:10 C_{22}\text{-N}(C_3)_3$ avec $x=30$ et $y=16$ (a, gel standard) ; $x=30$ et $y=0$ (b) et $x=14$ et $y=0$ (c). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

En supprimant l'étape d'ajout de l'acide, tout en conservant la même quantité de soude ajoutée, un mélange de zéolithe P (**GIS**) et de mordénite est obtenu (**Fig 22.b**). Ces deux zéolithes sont classiquement observées pour des rapports molaires Na_2O/SiO_2 nettement supérieurs à ceux permettant d'obtenir la zéolithe ZSM-5.^{41,42} De manière plus précise, c'est donc de faibles rapports molaires OH/SiO_2 qui favorisent la formation de la zéolithe ZSM-5

par rapport aux zéolithes P et mordénite. Cette hypothèse est confirmée par une expérience complémentaire, où la quantité molaire de soude est ajustée en prenant en compte la quantité molaire d'acide normalement présente (**Fig 22.c**). Cette nouvelle composition de gel permet d'obtenir préférentiellement la zéolithe ZSM-5, toutefois en mélange avec de la mordénite. Quelques traces de ferriérite sont présentes. L'addition d'acide sulfurique dans le milieu de synthèse permettrait par conséquent d'accélérer la cinétique de cristallisation de la phase **MFI** au dépend des autres phases cristallines.

Le rapport Si/Al du gel de départ est le dernier paramètre-clé évalué. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la **Figure 23**. Un rapport molaire de 50 a généralement été utilisé au cours de cette étude, conformément aux travaux de Choi *et al.*¹⁸ Dans ces conditions, un mélange de plusieurs phases cristallines (zéolithe ZSM-5, mordénite et magadiite) est obtenu en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ (**Fig 23.b**). Diminuer la quantité d'aluminium en solution jusqu'à atteindre un rapport molaire de 100 résulte en l'obtention d'un matériau purement magadiite (**Fig 23.a**). À l'inverse, lorsque ce même rapport molaire Si/Al est égal à 25, soit 2 fois plus d'aluminium ajouté au gel réactionnel de départ, la ferriérite cristallise très préférentiellement. Des différentes espèces cristallines composant le matériau (**MFI**, **FER** et **MOR**), il s'agit de celle dont la charpente possède classiquement le rapport Si/Al le plus faible.

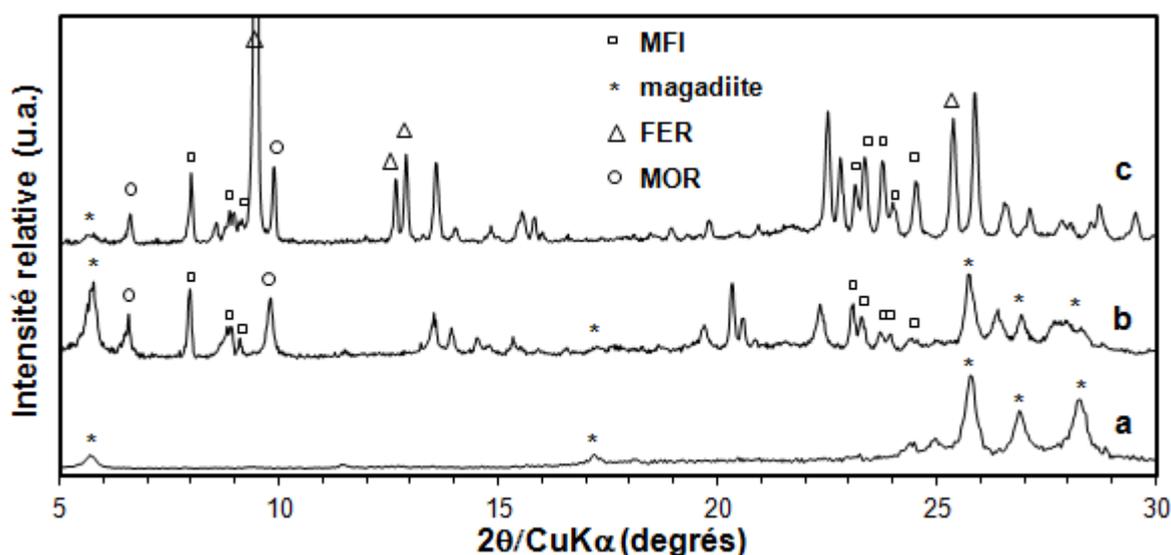


Fig.23: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$ après 5 jours à $150^{\circ}C$ et à partir de la composition de gel suivante : $x Al_2O_3:100 SiO_2:30 Na_2O:16 H_2SO_4:4000 H_2O:10 C_{22}-N(C_3)_3$ avec $x = 0,5$ (a) ; $x = 1$ (b, gel standard) et $x = 2$ (c). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

L'influence de la teneur en soude, acide sulfurique, composé monoazoté et aluminium du gel de départ sur le matériau final obtenu a été évaluée. L'augmentation du rapport Si/Al dans le gel de départ favorise la formation de magadiite, alors que la diminution de ce même rapport Si/Al favorise la formation de la phase cristalline **FER**. L'ajout d'acide sulfurique

dans le gel de départ permet d'inhiber la co-cristallisation d'une phase **MOR** au profit de la phase **MFI**, et en l'absence d'acide sulfurique un rapport OH/SiO₂ supérieur à 0,14 favorise la formation de la phase cristalline **GIS**. Enfin, un rapport C₂₂-SDA/SiO₂ supérieur à 0,10 retarde la cristallisation du matériau. Il apparaît ainsi que la composition de gel initialement utilisée est optimale dans le cas de l'utilisation de composés bifonctionnels monoazotés. La variation seule des quantités de réactifs ajoutées ne permet pas d'obtenir une zéolithe ZSM-5 pure (sans co-cristallisation).

IV.3.d.3 Effet de la température de synthèse hydrothermale

Tout comme la durée de synthèse, la température à laquelle est réalisée la synthèse hydrothermale peut avoir une forte influence sur le matériau final obtenu. Quelquefois, la simple variation de quelques degrés peut mener à la cristallisation de matériaux sensiblement différents. La **Figure 24** compare le diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé à 130°C après 20 jours (**Fig 24.b**) avec le matériau synthétisé à 150°C après 5 jours (**Fig 24.a**). Ces deux diffractogrammes sont comparables, tant au niveau des phases cristallisées que de leurs proportions respectives. En l'occurrence, une zéolithe ZSM-5 est obtenue, en mélange avec de la magadiite, à partir d'une température de 130°C. Quelques traces d'une phase **MOR** sont également visibles. Ainsi, réduire de 20°C la température de la synthèse entraîne une cinétique de cristallisation près de quatre fois plus lente, mais n'empêche pas la co-cristallisation d'autres phases.

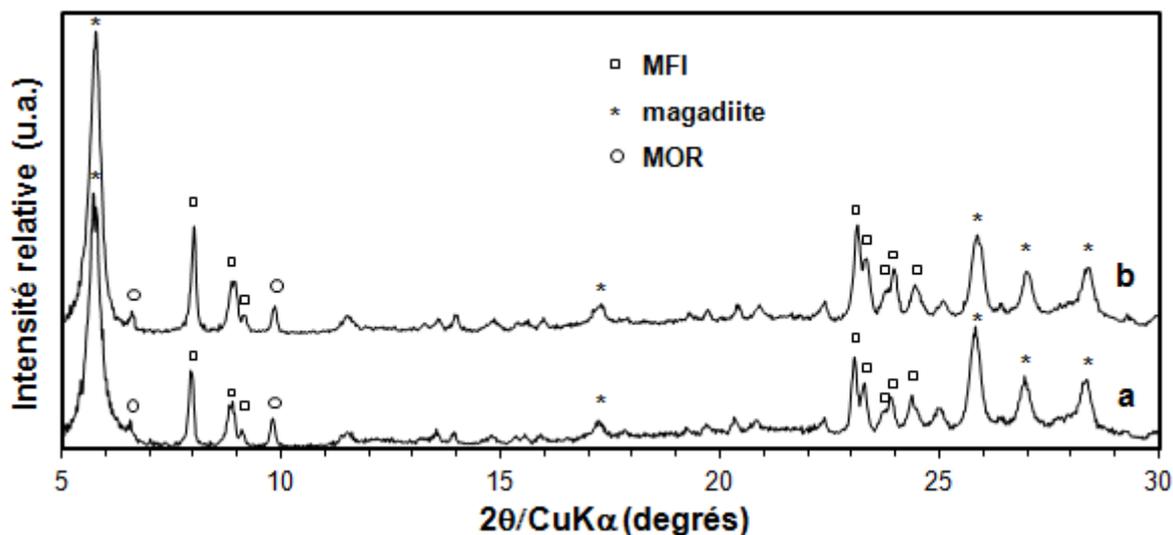


Fig.24: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du C₂₂-N(C₃)₃ après 5 jours à 150°C (a) et après 20 jours à 130°C (b). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

La suite de cette étude s'attachera à travailler à la température de 130°C, afin de ralentir la cinétique de cristallisation et ainsi de mieux comprendre le système réactionnel. De plus, la dégradation des composés monoazotés semble limitée à cette température.

IV.3.d.4 Effet de l'ensemencement

Le dernier paramètre évalué est l'utilisation de germes cristallisés de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5, obtenus lors des expériences menées dans la partie IV.3.b, afin d'accélérer la cinétique de cristallisation à 130°C et éviter la formation des phases cristallines parasites mordénite et magadiite. La **Figure 25** présente les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus après 15 jours à 130°C en présence de 1 à 5% massique de germes par rapport aux quantités d'oxydes de silicium et d'aluminium introduites dans le gel de départ.

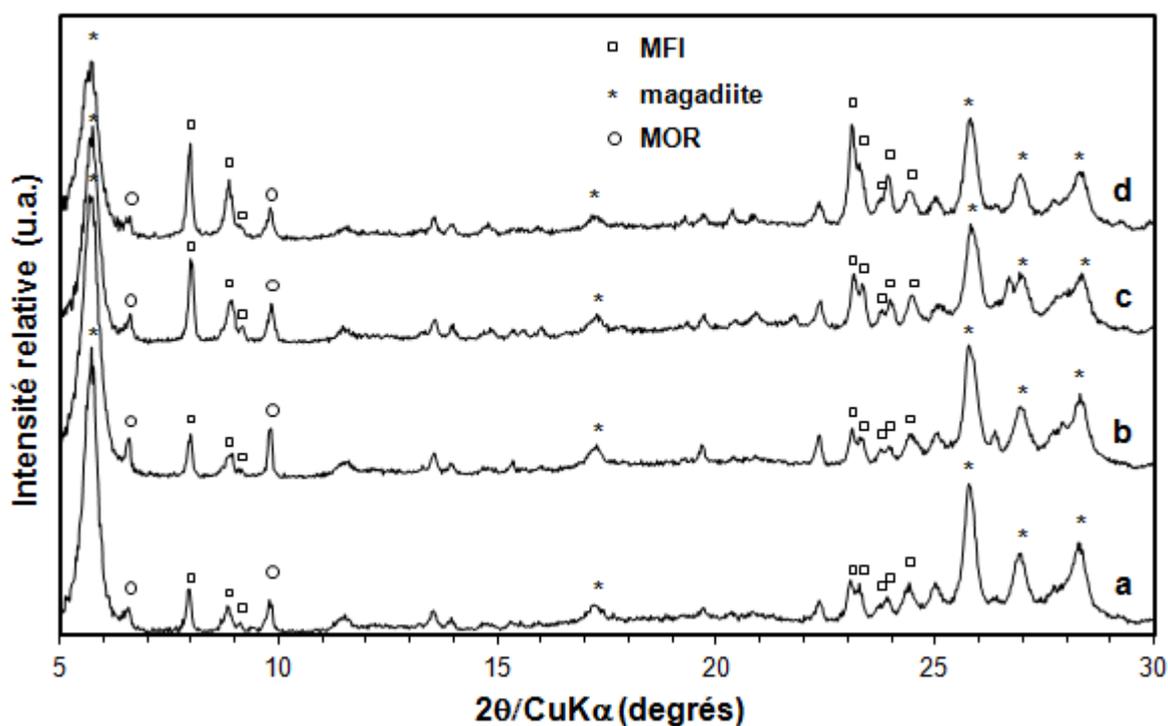


Fig.25: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$ après 15 jours à 130°C sans germe (a), et avec 1% massique (b), 2% massique (c) et 5% massique (d) de germes par rapport aux quantités de SiO_2 et d' Al_2O_3 introduites dans le gel de départ. Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Un matériau composé d'une phase cristalline **MFI** pure n'a pu être obtenu après 15 jours de synthèse et ce, même en présence de 5% massique de germes cristallisés. Il est toutefois à noter que la présence de germes favorise la cristallisation de la zéolithe ZSM-5, l'intensité des pics indexables dans le système orthorhombique du type structural **MFI** étant augmentée au détriment des phases cristallines magadiite et **MOR**. Ainsi l'ensemencement du milieu réactionnel, jusqu'à l'ajout de 5% massique de germes, n'a pas permis d'obtenir une zéolithe ZSM-5 exempt de co-cristallisation à 130°C, malgré une amélioration du taux de cristallisation constatée. Cette technique ne sera pas retenue par la suite.

IV.4 Compréhension du système réactionnel

Cette dernière partie vise à avancer dans la compréhension des mécanismes de synthèse permettant d'obtenir des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 à partir de composés bifonctionnels monoazotés.

IV.4.a Cinétique de cristallisation à 130°C

Afin de mieux percevoir les premières étapes du mécanisme de synthèse, une cinétique de cristallisation à 130°C a été réalisée en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$. La **Figure 26** présente les diffractogrammes de rayons X obtenus en fonction de la durée de synthèse.

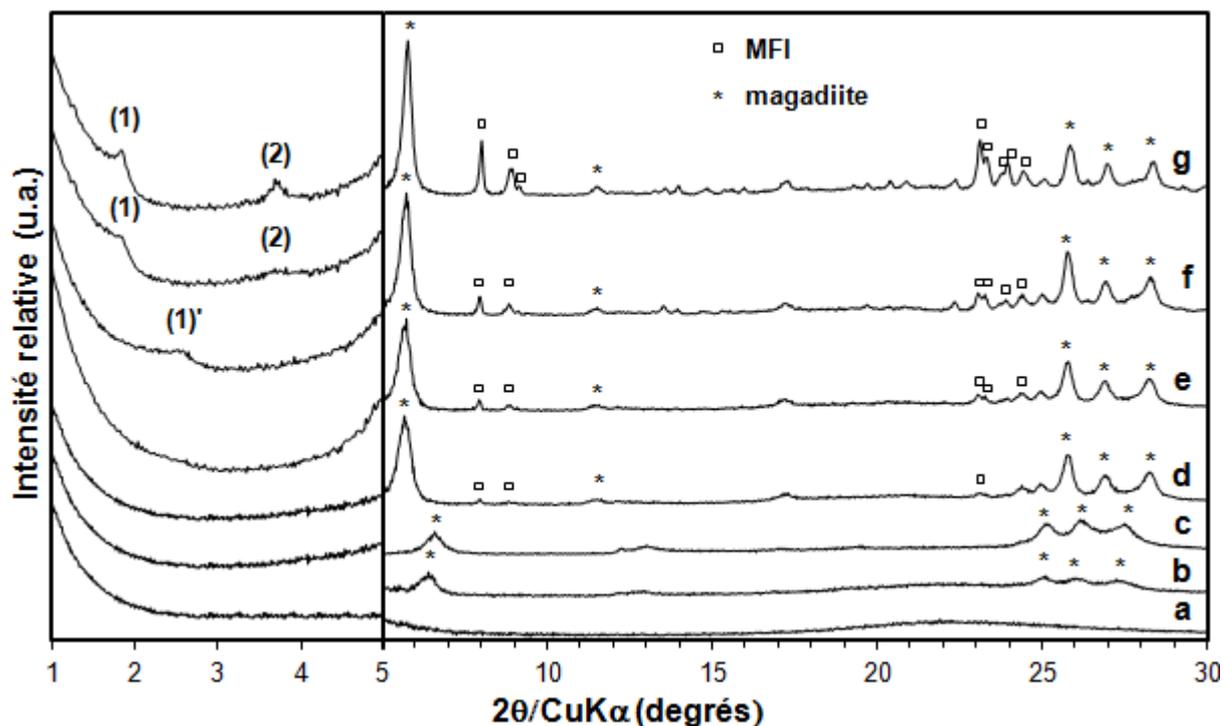


Fig.26: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$ après 2 jours (a), 3 jours (b), 5 jours (c), 8 jours (d), 12 jours (e), 15 jours (f) et 20 jours (g) à 130°C. Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

À 130°C, au moins 3 jours sont nécessaires avant que des raies de diffraction apparaissent. Le diffractogramme de rayons X présente alors des pics relativement larges correspondant à de la magadiite. Après 8 jours, la distance interréticulaire entre deux feuillets de magadiite, déterminée à partir du premier pic de diffraction, est égale à 1,54 nm. Cette valeur correspond à l'obtention de nanofeuillets de magadiite intercalés par des cations sodium solvatés : la magadiite est dite sous forme sodique.⁴³⁻⁴⁵ Des raies de diffraction supplémentaires, correspondant au type structural **MFI**, sont observées à partir de 8 jours.

Après 12 jours un pic de diffraction aux bas angles, noté (1)', émerge à $2\theta = 2,5^\circ$ ($d_{(1)} = 3,5$ nm). Ce dernier caractérise l'intercalation du composé bifonctionnel monoazoté au sein de l'espace interlamellaire des feuillets de magadiite, comme l'ont montré Sassi *et al.* et Kooli *et al.* dans le cas du bromure de cétyltriméthylammonium.^{46,47} Lorsque la synthèse hydrothermale est prolongée, la magadiite recristallise en zéolithe ZSM-5. Cette recristallisation s'observe au niveau des aires des pics relatifs à chaque phase cristalline. En parallèle, deux nouveaux pics de diffraction aux bas angles apparaissent, à $2\theta = 1,8^\circ$ ($d_{(1)} =$

4,8 nm) et $3,7^\circ$ ($d_{(2)} = 2,4$ nm). Ces deux pics concordent avec la formation d'un matériau lamellaire ordonné, composé d'une alternance de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 et de couches micellaires. Il convient de noter qu'en cas de présence d'une raie de diffraction du troisième ordre, elle se trouve confondue avec la première raie de diffraction de la magadiite ($d_{(3)} = 1,6$ nm). Malgré la présence de magadiite, ces pics de diffraction aux bas angles indiquent que ces matériaux lamellaires sont plus ordonnés que ceux obtenus à 150°C en présence du même composé bifonctionnel monoazoté (voir partie IV.3.b).

Il convient également de noter qu'en l'absence du composé $\text{C}_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$, une magadiite exempte de co-cristallisation est obtenue à la température de synthèse de 130°C et ce, même après 15 jours. Les diffractogrammes de rayons X sont présentés, sur la **Figure 27**. Cette observation permet d'affirmer que le composé bifonctionnel monoazoté est responsable de la formation de la phase cristalline **MFI** dans ces conditions de synthèse.

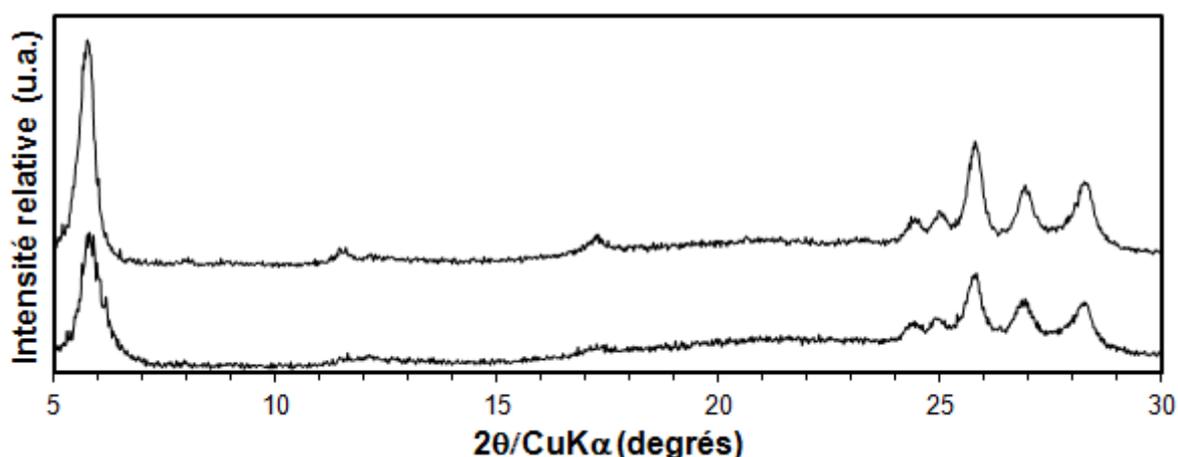


Fig.27: Diffractogrammes de rayons X de magadiite synthétisées sans composé organique après 5 jours (a) et 15 jours (b) à 130°C . Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

IV.4.b Caractérisations complémentaires

IV.4.b.1 Traitement des échantillons

Avant d'analyser les matériaux comportant à la fois de la zéolithe ZSM-5 et de la magadiite, ceux-ci sont traités dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'éthanol porté à reflux. Ce traitement à deux intérêts : il permet de retirer les composés qui ne sont pas occlus dans la porosité de la zéolithe ZSM-5, mais également de transformer la magadiite, initialement sous forme sodique, en magadiite acide. Le départ des cations sodium solvatés entraîne une diminution de la distance interréticulaire entre les feuillets de magadiite ($d = 1,4$ nm), caractérisée sur la **Figure 28**. La calcination du matériau précédemment traité à 550°C résulte en la disparition de la phase magadiite, peu stable thermiquement, remplacée par une large raie de diffraction à $2\theta = 27^\circ$. Cette raie de diffraction est couramment observée à la suite de la calcination d'un matériau composé de magadiite.⁴⁴ L'intensité des pics relatifs à la zéolithe ZSM-5 s'en trouve exaltée.

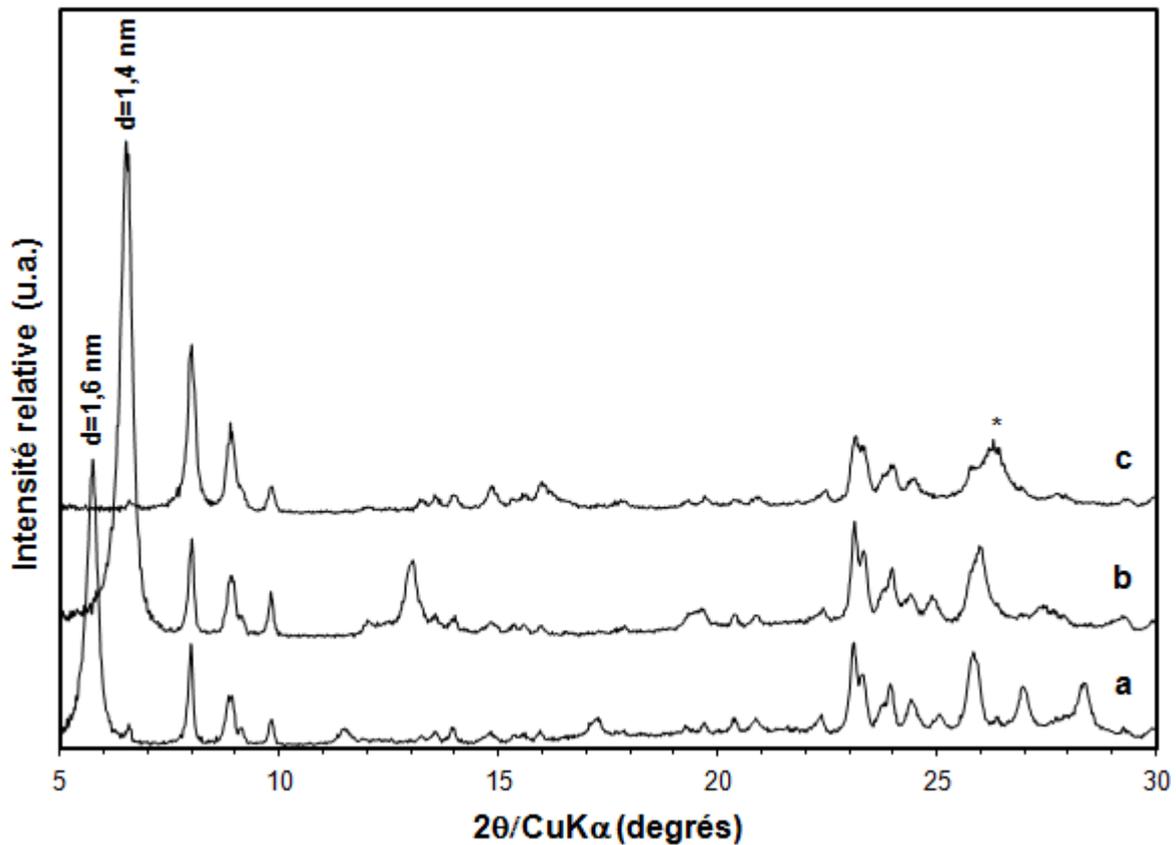


Fig.28 : Diffractogrammes de rayons X d'un matériau synthétisé en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 20 jours à $130^\circ C$ (a), après son traitement dans un mélange HCl/EtOH à reflux (b) et après calcination du matériau précédemment traité (c). Le pic de diffraction à $2\theta=27^\circ$ est indiqué par un astérisque. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

IV.4.b.2 Morphologie et dimensions

La **Figure 29** présente des images de MEB de matériaux obtenus au cours de la cinétique de cristallisation à $130^\circ C$. Un matériau constitué d'agglomérats de feuillets d'une épaisseur comprise entre 30 et 80 nm est obtenu après 5 jours (**Fig 29.a**). Cette morphologie est typique d'une magadiite sous forme sodique.^{45,48} Lorsque la durée de synthèse hydrothermale est allongée en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$, cette morphologie initiale évolue en un empilement planaire de feuillets d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm (**Fig 29.b**).

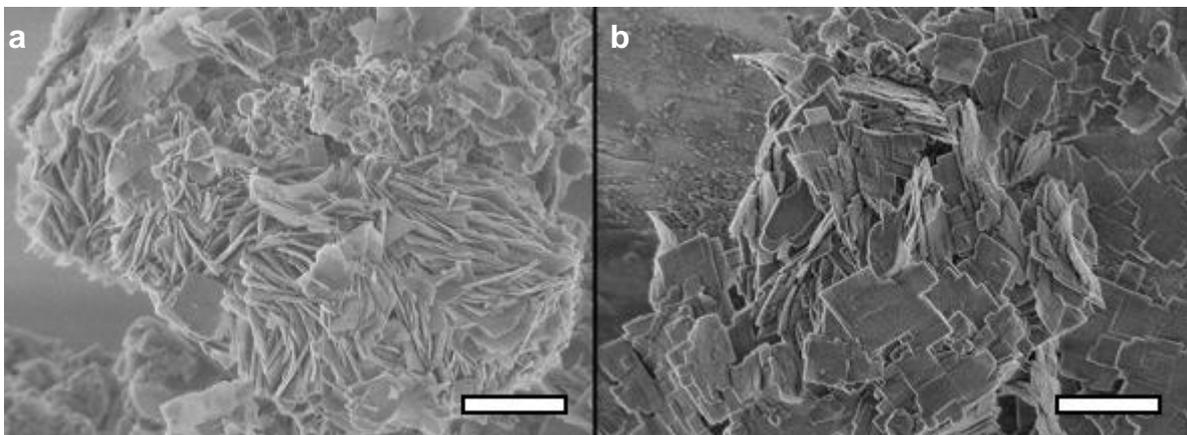


Fig.29: Images de MEB de matériaux non calcinés obtenus en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 5 jours (a) et après 20 jours (b) à $130^\circ C$. L'échelle représente $1 \mu m$

Ces mêmes matériaux ont été observés sur coupe, par MET. Des clichés sont présentés sur la **Figure 30**. Les feuillettes observés après 5 jours sont composés de nanofeuillets d'une épaisseur égale à 0,9 nm (**Fig 30.a**). La distance interréticulaire entre ces feuillettes est évaluée à 1,5 nm. Ces valeurs sont conformes à une magadiite sous forme sodique.^{44,45} Après 20 jours, le matériau est composé d'un mélange de nanofeuillets d'une épaisseur d'environ 0,9 nm et d'une distance interréticulaire de 1,5 nm et de nanofeuillets d'une épaisseur de 2 nm intercalés par des couches micellaires d'une épaisseur de 1 nm (**Fig 30.b**). Il convient de noter que ces deux phases lamellaires ne sont pas en intercroissance. Ce système correspond à un mélange de magadiite sous forme sodique et de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5, dont les dimensions selon l'axe *b* correspondent approximativement à une maille élémentaire.

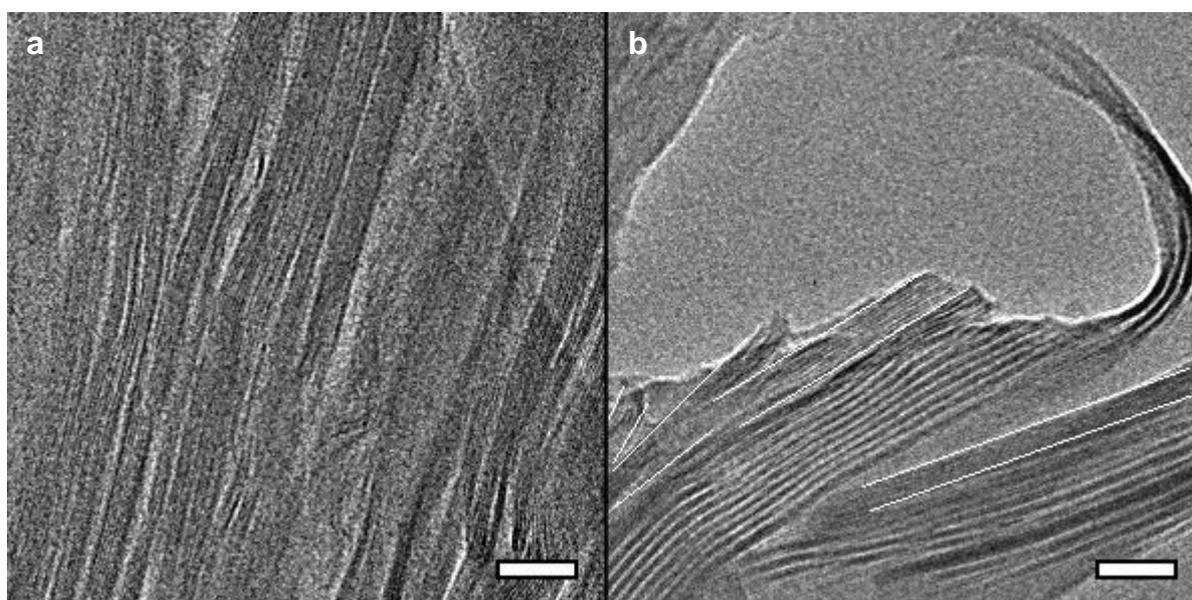


Fig.30: Images de MET de matériaux non calcinés obtenus en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 5 jours (a) et après 20 jours (b) à 130°C . L'échelle représente 20 nm. Les feuillettes de magadiite sont indiqués entre les traits blancs

IV.4.b.3 Composition chimique

La quantité de matière organique composant le matériau obtenu après 20 jours à 130°C , préalablement traité dans un mélange acide chlorhydrique/éthanol porté à reflux, a été évaluée par ATG. Les courbes ATG sont présentées sur la **Figure 31**. Un premier pic endothermique, correspondant à la désorption de 2,1 % massique d'eau, apparaît en-deçà de 150°C . Au-delà, la perte de masse observée (8,5 %) est associée à une dérive exothermique, caractérisant la combustion des espèces organiques occluses dans le matériau. Cette perte de masse correspond à 1,2 composés $C_{22}-N(C_3)_3$ par maille de zéolithe. La zéolithe ZSM-5 aurait donc une pureté de 60 %, le reste étant de la magadiite ou de la matière amorphe.

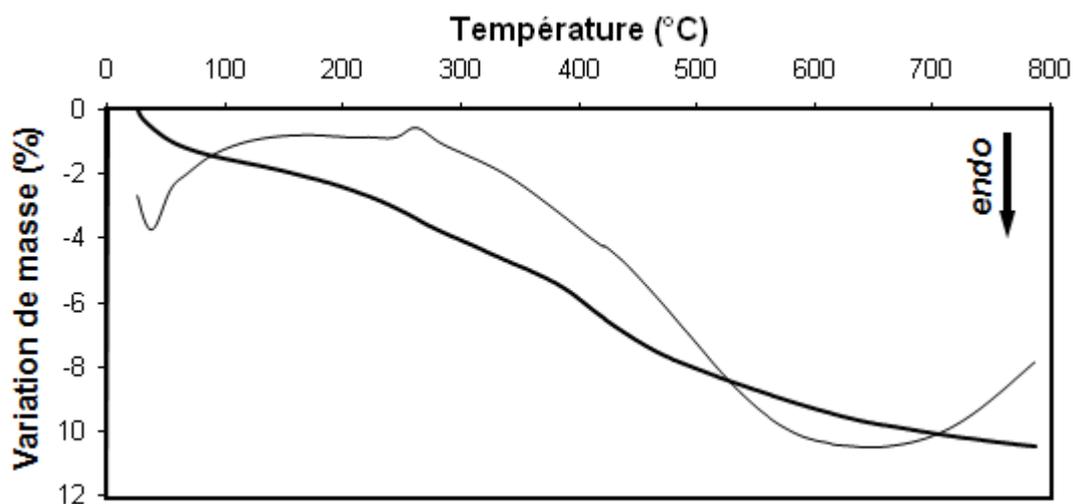


Fig.31: Courbes ATG et ATD du matériau non calciné obtenu en présence du composé $C_3-N(C_3)_3$ après extraction dans un mélange HCl/éthanol à reflux des composés non-structurants

Le composé présent au sein des deux matériaux a été évalué qualitativement par RMN liquide du proton, après que les charpentes inorganiques ont été dissoutes dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Les spectres obtenus sont présentés sur le **Figure 32**. En se basant sur le rapport d'intégration des aires des pics, moins de 5 % du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ initial a été dégradé, et ce même après 20 jours à 130°C en milieu basique. Le composé organique semble stable dans les conditions hydrothermales utilisées. Ceci pourrait expliquer l'absence totale de ferriérite observée par DRX.

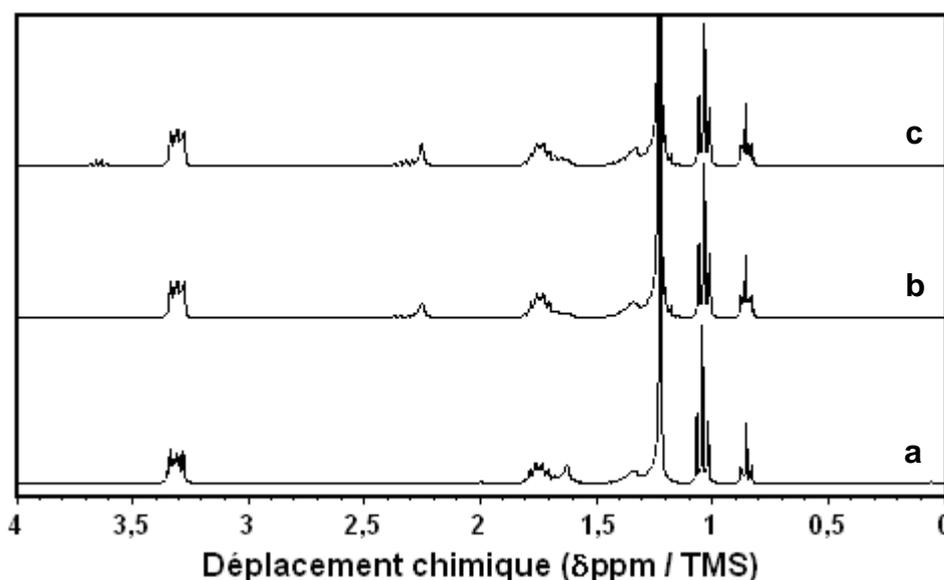


Fig.32: Spectres RMN du proton en milieu liquide du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans le matériau formé après 5 jours à 130°C (b) et après 20 jours à 130°C (c)

IV.4.b.4 Caractéristiques texturales

Dans le cas de matériaux composés d'un mélange de magadiite sous la forme sodique et de zéolithe, seule la zéolithe contribue aux caractéristiques texturales du matériau (voir

Tableau 4). Cependant, la présence de magadiite contribue au poids de l'échantillon, entraînant une diminution de la surface spécifique et du volume microporeux observés. La **Figure 33** présente les isothermes observées.

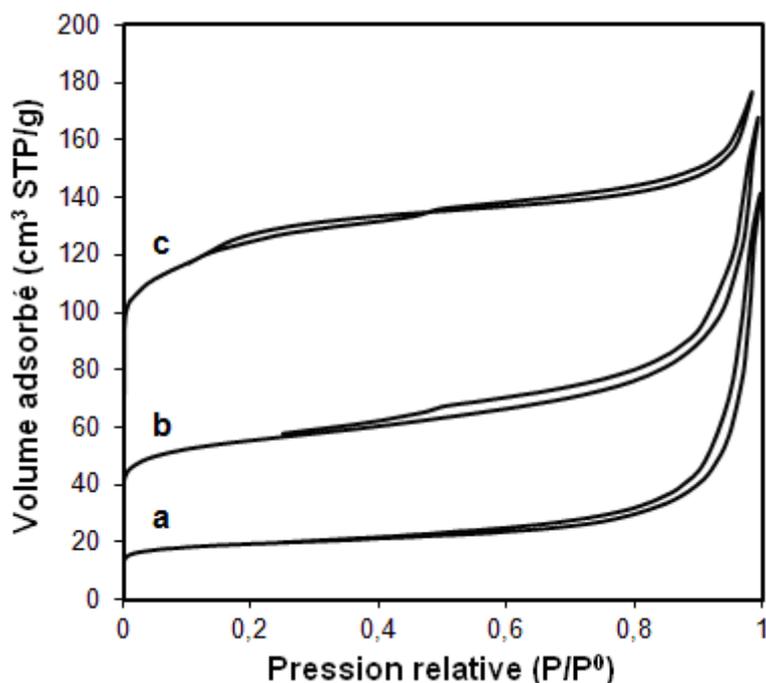


Fig.33: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de matériaux calcinés synthétisés en présence du composé $C_3-N(C_3)_3$ après 15 jours à $130^\circ C$ (a), après 20 jours à $130^\circ C$ (b), après 5 jours à $150^\circ C$ (c)

Les caractéristiques texturales sont indiquées dans le **Tableau 4**. A titre de comparaison, celles d'une magadiite sous forme sodique sont également indiquées.

Tab.4: Caractéristiques texturales des différents matériaux calcinés

Composé et conditions	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{més0}$ (cm^3/g)
$C_{22}-N(C_3)_3$, $130^\circ C$, 15 jours	71	0,02	0,17
$C_{22}-N(C_3)_3$, $130^\circ C$, 20 jours	208	0,06	0,13
$C_3-N(C_3)_3$, $150^\circ C$, 5 jours	317	0,16	0,08
Magadiite sodique ⁴⁹	27	0,007	0,03

La surface spécifique est évaluée à partir de la branche d'adsorption, à une pression relative P/P^0 comprise entre 0,1 et 0,3. Les volumes microporeux et mésoporeux sont déterminés par la méthode "single point", à $P/P^0 = 0,26$

Le volume microporeux des matériaux obtenus à $130^\circ C$ reste bien en-deçà d'une zéolithe ZSM-5 classique synthétisée en présence du composé $C_3-N(C_3)_3$, même après 20 jours. Par simple rapport des volumes microporeux, les teneurs en zéolithe ZSM-5 des matériaux synthétisés après 15 jours et 20 jours à $130^\circ C$ sont évalués à 12 % et 38 %, respectivement. Cependant, il est à noter que ces matériaux possèdent une contribution majoritairement mésoporeuse, qui semble pouvoir être attribuée à un effet bénéfique de la matière amorphisée issue des nanofeuillets de magadiite. Lorsque la quantité de magadiite

diminue au sein du matériau, son volume mésoporeux diminue d'autant. Ainsi, il est avancé que cette matière amorphisée possède un important volume mésoporeux intercrystallin.

Une compréhension complète des mécanismes de recristallisation de la magadiite en nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 ne peut être atteinte tant que la résolution structurale de la magadiite n'a pas été réalisée. Cependant, les observations faites permettent de mieux percevoir ce système réactionnel.

IV.4.c Interprétations et conclusion

Un mécanisme réactionnel est proposé sur la **Figure 34**. Indépendamment de la présence d'un composé bifonctionnel monoazoté, des feuillets de magadiite se forment dès 3 jours. Après 8 jours de synthèse hydrothermale une magadiite sous la forme sodique, caractérisée par une distance interréticulaire de 1,54 nm, est clairement identifiée par DRX. Par la suite, l'intercalation du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ entre les feuillets de magadiite conduit à l'apparition d'un pic de diffraction aux bas angles possédant une distance interréticulaire de 3,5 nm.

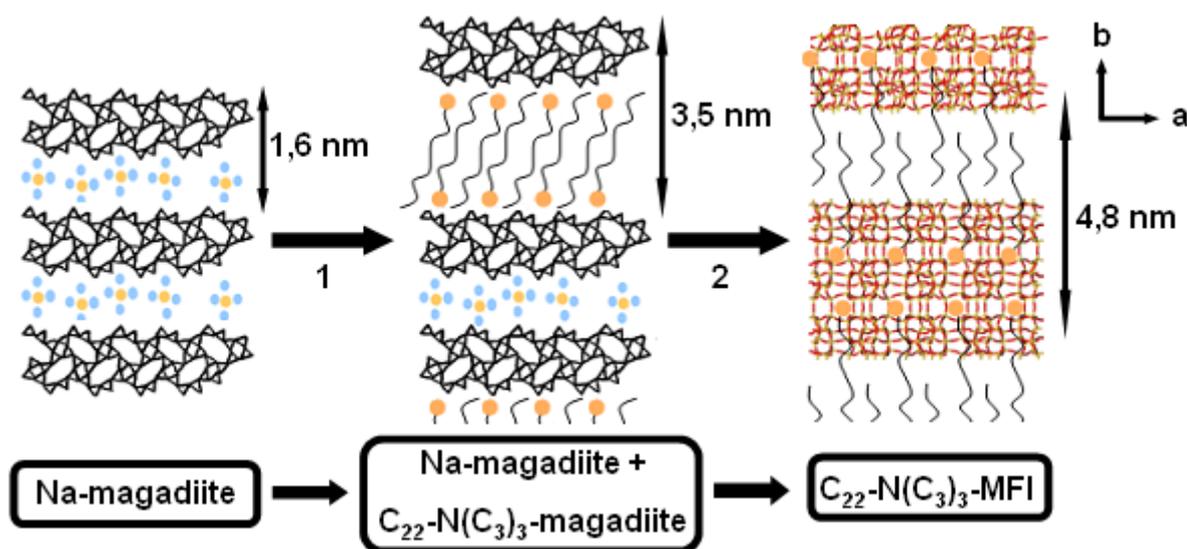


Fig.34: Représentation schématique de la conversion structurale de la magadiite en nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 en présence de composés bifonctionnels monoazotés. 1 indique l'étape d'intercalation du composé au sein de l'espace interlamellaire de la magadiite, et 2, l'étape de dissolution-recristallisation menant à la formation de la zéolithe ZSM-5

Différentes études ont démontré que, pour compenser la forte densité de charge électronique des feuillets de magadiite, les tensioactifs intercalés entre ces feuillets tendent à adopter un arrangement de type monocouche paraffinique.⁴⁶⁻⁴⁷ L'angle formé entre ces tensioactifs et la magadiite est de 65° . En supposant que le composé $C_{22}-N(C_3)_3$ adopte un arrangement similaire, et en évaluant mathématiquement la taille de ce composé à 3,2 nm, une distance interréticulaire de 3,5 nm est en parfaite adéquation avec l'intercalation du composé entre les feuillets de magadiite. À la suite de cette intercalation, les fonctions structurantes des composés monoazotés vont permettre de diriger la recristallisation des feuillets de magadiite

en zéolithe ZSM-5. Parallèlement, les chaînes hydrophobes micellisées de ces composés vont inhiber l'extension des cristaux au-delà de 2 nm suivant l'axe *b*, permettant la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 en alternance avec des couches micellisées.

IV. Conclusion du chapitre

Cette approche couplant modélisation moléculaire et synthèses parallélisées a permis de mettre en évidence la formation de matériaux lamellaires de type structural **MFI**, dirigée par deux composés bifonctionnels monoazotés à 150°C. Ces matériaux lamellaires sont composés d'une alternance de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 d'une épaisseur de 2 nm et 3 nm en présence des composés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$ et $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$, respectivement, et de couches micellaires formées par les chaînes hydrophobes des composés bifonctionnels monoazotés. La conversion structurale d'un polysilicate lamellaire formé *in situ*, la magadiite, en nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 a été observée en présence du composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$ à 130°C.

À la suite des difficultés rencontrées lors de la reproduction des synthèses à IFPEN, l'influence des différents paramètres expérimentaux a été évaluée. Ainsi, l'augmentation du rapport Si/Al dans le gel de départ favorise la formation de magadiite, alors que sa diminution favorise la formation des phases cristallines **FER** et **MOR**. L'ajout d'acide sulfurique dans le gel de départ permet d'inhiber la co-cristallisation d'une phase **MOR** au profit de la phase **MFI** et, en l'absence d'acide sulfurique, un rapport OH/SiO₂ supérieur à 0,14 favorise la formation de la phase cristalline **GIS**. Il convient également de rappeler qu'un rapport $C_{22}\text{-SDA/SiO}_2$ supérieur à 0,10 retarde la cristallisation du matériau. Enfin, l'ajout de germes dans le milieu réactionnel favorise la cristallisation d'une zéolithe ZSM-5, mais ne permet pas d'obtenir une zéolithe exempte de co-cristallisation. Ces résultats soulignent également la dégradation des composés monoazotés à 150°C, au-delà de 5 jours de synthèse, favorisant la formation de nanofeuillets zéolithiques de type structural **FER**. Cette dégradation est évitée en abaissant la température de synthèse à 130°C. La cinétique de cristallisation est alors ralentie d'un facteur quatre.

Un mécanisme réactionnel est proposé, basé sur les différentes observations réalisées au cours de l'étude. Cette nouvelle stratégie de synthèse, permettant d'obtenir des matériaux de taille et de morphologie contrôlées, semble transposable à d'autres types structuraux pouvant être obtenus à partir de polysilicates lamellaires, tels que les zéolithes de type **FER**, **MOR** et **OFF**.

Cette approche, ayant permis d'obtenir des résultats conformes entre la modélisation moléculaire et l'expérimentation dans le cas de la zéolithe ZSM-5, va être appliquée à la synthèse de zéolithes EMC-1 et EMC-2 en présence de nouveaux agents structurants ainsi que de composés bifonctionnels dérivés.

Références bibliographiques

- ¹ G. Pál-Borély, H.K. Beyer, Y. Kiyozumi, F.M. Mizukami, *Micro. Mater.* **11** (1997) 45
- ² J.M. Garcés, S.C. Rocke, C.E. Crowder, D.L. Hasha, *Clays Clay Miner.* **36** (1988) 409
- ³ T.J. Pinnavaia, I.D. Johnson, M. Lipsicas, *J. Solid State Chem.* **63** (1986) 118
- ⁴ F. Feng, K.J. Balkus Jr, *Micro. Meso. Mater.* **69** (2004) 85
- ⁵ Y. Wang, J. Wu, Y. Yang, L. Qi, S. Ji, C. Meng, *Micro. Meso. Mater.* **135** (2010) 143
- ⁶ G. Pál-Borély, H.K. Beyer, Y. Kiyozumi, F.M. Mizukami, *Micro. Meso. Mater.* **22** (1998) 57
- ⁷ Y. Wang, Y. Yang, M. Cui, J. Sun, L. Qi, S. Ji, C. Meng, *Solid State Sci.* **13** (2011) 2124
- ⁸ F. Gatti, E. Moretti, M. Padovan, M. Solari, V. Zamboni, *Zeolites* **6** (1986) 312
- ⁹ K. Ozawa, R. Okada, Y. Nakao, T. Ogiwara, H. Itoh, F. Iso, *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (2010) 4022
- ¹⁰ N.L. Chauhan, J. Das, R.V. Jasra, Z.V.P. Murthy, P.A. Parikh, *Cryst. Res. Technol.* **47** (2012) 746
- ¹¹ R.J. Argauer, G.R. Landolt, US Patent (1972) 3.702.886
- ¹² G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature* **272** (1978) 437
- ¹³ O.A. Fouad, R.M. Mohamed, M.S. Hassan, I.A. Ibrahim, *Catal. Today* **116** (2006) 82
- ¹⁴ Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, *Chin. J. Catal.* **33** (2012) 22
- ¹⁵ C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, New Jersey (2006)
- ¹⁶ L.W. Beck, M.E. Davis, *Micro. Meso. Mater.* **22** (1998) 107
- ¹⁷ G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H.-K. Jeong, Y. Lee, D.G. Vlachos, *Chem. Mater.* **16** (2004) 5697
- ¹⁸ M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **461** (2009) 246
- ¹⁹ K. Varoon, X. Zhang, B. Elyassi, D.D. Brewer, M. Gettel, S. Kumar, J.A. Lee, S. Maheshwari, A. Mittal, C.-Y. Sung, M. Cococcioni, L.F. Francis, A.V. McCormick, K.A. Mkhoyan, M. Tsapatsis, *Science* **334** (2011) 72
- ²⁰ K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 4169
- ²¹ K. Na, W. Park, Y. Seo, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **23** (2011) 1273
- ²² W. Park, D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **23** (2011) 5131
- ²³ G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature* **272** (1978) 437
- ²⁴ P.A. Cox, J.L. Casci, A.P. Stevens, *Faraday Discuss.* **106** (1997) 473
- ²⁵ J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991) 125
- ²⁶ S.-H. Lee, C.-H. Shin, G.J. Choi, T.-J. Park, I.-S. Nam, B. Han, S. B. Hong, *Micro. Meso. Mater.* **60** (2003) 237
- ²⁷ B. Han, S.-H. Lee, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.B. Hong, *Chem. Mater.* **17** (2005) 477
- ²⁸ N.Y. Chen, W.E. Garwood, *J. Catal.* **52** (1978) 453
- ²⁹ G. Vezzalini, S. Quarteri, E. Galli, A. Alberti, G. Cruciani, A. Kvick, *Zeolites* **19** (1997) 323
- ³⁰ P. Llewellyn, J.-P. Coulomb, H. Reichert, J. Patarin, Y. Grillet, J. Rouquerol, *J. Therm. Anal. Cal.* **38** (1992) 683
- ³¹ P. Llewellyn, J.-P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* **9** (1993) 1852
- ³² G. Bellussi, G. Perego, A. Carati, U. Gomaro, V. Fatore, *Innovation in Material Science*, Elsevier, Amsterdam (1988)
- ³³ G. Wirnsberger, H.P. Fritzer, H. Koller, P. Behrens, A. Popitsch, *J. Mol. Struct.* **480-481** (1999) 699
- ³⁴ Reddy Marthala V.R., Hunger M., Kettner F., Krautscheid H., Chmelik C., *Chem. Mater.* **23** (2011) 2521
- ³⁵ A.B. Pinar, P.A. Wright, L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, *Micro. Meso. Mater.* **129** (2010) 164
- ³⁶ G. Perego, G. Bellussi, R. Millini, A. Alberti, S. Zanardi, *Micro. Meso. Mater.* **56** (2002) 193
- ³⁷ A.B. Pinar, R. García, J. Pérez-Pariente, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **72** (2007) 666
- ³⁸ R.B. Borade, A. Clearfield, *Zeolites* **14** (1994) 458
- ³⁹ N. Ren, J. Bronić, B. Subotić, Y.-M. Song, X.-C. Lv, *Micro. Meso. Mater.* **147** (2012) 229
- ⁴⁰ R. Kumar, A. Bhaumik, R.K. Ahedi, S. Ganapathy, *Nature* **381** (1996) 298
- ⁴¹ S.-H. Lee, C.-H. Shin, G.J. Choi, T.-J. Park, I.-S. Nam, B. Han, S.B. Hong, *Micro. Meso. Mater.* **60** (2003) 237
- ⁴² B. Han, S.-H. Lee, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.B. Hong, *Chem. Mater.* **17** (2005) 477
- ⁴³ J.S. Dailey, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **4** (1992) 855
- ⁴⁴ Y. Oumi, K. Takagi, T. Ikeda, H. Sasaki, T. Yokoyama, T. Sano, *J. Porous Mater.* **16** (2009) 641
- ⁴⁵ R. Sprung, M.E. Davis, J.S. Kauffman, C. Dybowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** (1990) 213
- ⁴⁶ M. Sassi, J. Miché-Brendlé, J. Patarin, A. Bengueddach, *Clay Min.* **40** (2005) 369
- ⁴⁷ F. Kooli, L. Yan, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 1947
- ⁴⁸ H.M. Moura, F.A. Bonk, R.C.G. Vinhas, R. Landers, H.O. Pastore, *Cryst. Eng. Comm.* **13** (2011) 5428
- ⁴⁹ E.M.B. Berzosa, Thèse de Doctorat, Universidad Politécnica de Valencia (2005)

Chapitre V. Synthèse des zéolithes EMC-1 (FAU) et EMC-2 (EMT) en présence de dérivés d'aza-éther-couronnes

Ce dernier chapitre s'intéresse à la synthèse des zéolithes EMC-1 (FAU) et EMC-2 (EMT) en présence de nouveaux agents structurants de type mono- et di(aza-éther-couronne) conçus par modélisation moléculaire, selon une approche stérique. Ces composés ont été utilisés suivant un plan de criblage adapté, afin de favoriser la formation des phases cubiques (FAU) et hexagonales (EMT) pures. Leurs propriétés physico-chimiques ont été évaluées comparativement aux zéolithes classiques. Des composés bifonctionnels à base mono- et di(aza-éther-couronne) ont également été utilisés, dans des conditions de synthèse dites "favorables".

V.1 Introduction

Les zéolithes sont largement utilisées dans les domaines de la pétrochimie et des procédés de raffinage du fait de leur haute stabilité thermique, de leur acidité de Brønsted ajustable ainsi que de leur porosité unique. En particulier, le type structural FAU, de symétrie cubique, constitue un des principaux composants des catalyseurs de craquage à l'échelle industrielle du fait de sa structure ouverte, adaptée à la diffusion des hydrocarbures.¹⁻³ Sa porosité est composée de supercages d'un diamètre de 1,16 nm interconnectées par le biais d'ouvertures de pores à 12 atomes tétraédriques.

La forte proximité des atomes d'aluminium de la charpente constituant la zéolithe Y (FAU) conventionnelle, de rapport molaire Si/Al inférieur à 2,5, entraîne une dégradation structurale partielle sous des conditions thermiques ou hydrothermales dures. De ce fait, la zéolithe Y est actuellement remplacée par la zéolithe USY (ultra-stable Y, de rapport molaire Si/Al supérieur à 4) pour le craquage des coupes pétrolières lourdes.^{4,5} De plus, l'isolement des atomes d'aluminium permet d'augmenter leur acidité. Généralement, la zéolithe USY est obtenue après désalumination d'une zéolithe Y conventionnelle. Cette désalumination peut être observée en suivant différentes approches : sous injection continue de vapeur d'eau à une température proche de 400°C,⁶⁻⁸ ou après lixiviation en milieu acide.⁹⁻¹¹ Une diminution de la cristallinité de la zéolithe désaluminée ainsi que la formation de mésopores intracristallins sont constatées. Une autre méthode, moins répandue, vise à substituer des atomes d'aluminium de la charpente par des atomes de silicium en présence du tétrachlorure de silicium ou de l'hexafluorosilicate d'ammonium.¹² Selon les conditions utilisées, ces traitements peuvent résulter en l'obtention d'une zéolithe USY très riche en silice.¹³⁻¹⁴ Cependant, ces méthodes sont complexes à mettre en pratique à grande échelle. C'est pourquoi le domaine industriel reste demandeur de nouvelles méthodes de préparation de zéolithes hautement siliciques en une seule étape, notamment concernant les zéolithes de type structural FAU.

Dans cette optique, Delprato *et al.* ont rapporté la cristallisation de la zéolithe EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry One) de type structural **FAU** en utilisant un agent structurant spécifique, le 15-éther-couronne-5.¹⁵⁻¹⁹ La zéolithe ainsi obtenue par voie directe possède un rapport molaire Si/Al compris entre 3 et 5. De la même manière, le 18-éther-couronne-6 (appelé également Kryptofix 21) leur a permis d'obtenir pour la première fois une zéolithe de symétrie hexagonale et apparenté au type structural **FAU** : la zéolithe EMC-2 (Elf Mulhouse Chemistry Two), de type structural **EMT**.¹⁵⁻¹⁹ Il s'avère qu'en milieu sodique, les éther-couronnes forment un complexe éther-couronne/cation sodium, dirigeant la formation de ces zéolithes.¹⁹⁻²¹ Il convient de noter que des intercroissances de ces deux zéolithes sont observées lorsqu'un mélange des deux éther-couronnes est utilisé.^{17-19,22-23} Les différences structurales de ces deux zéolithes ont été exposées en détail, au cours du chapitre I.1.a.

Plusieurs études se sont attachées à comparer les propriétés catalytiques des zéolithes EMC-1 et EMC-2. Dans les cas de l'isomérisation des n-alcanes ainsi que du craquage du n-heptane, la zéolithe EMC-2 atteint des taux de conversion plus élevés que la zéolithe EMC-1 de même rapport molaire Si/Al = 4.^{17,24} Cette différence d'activité est attribuée à une répartition hétérogène des atomes d'aluminium au sein de la charpente de la zéolithe EMC-2, ainsi qu'à la présence d'hypercages.²⁴ Une sélectivité de forme est également attribuée à la présence d'hypocages.²⁴ Dans le cadre du craquage d'essences sous vide, des performances catalytiques très similaires ont été observées entre une zéolithe USY et la zéolithe EMC-1 en terme de sélectivité de craquage en distillats moyens, cette dernière étant améliorée en présence de la zéolithe EMC-2.²⁵

Bien que ces deux zéolithes aient d'intéressantes propriétés catalytiques, le surcoût engendré par l'utilisation d'agents structurants de type éther-couronne les rend peu compétitives dans le cas des procédés industriels de craquage catalytique face à une zéolithe USY désaluminée. Cependant, la découverte de nouvelles propriétés physico-chimiques ou texturales, telle qu'une zéolithe sous forme de nanofeuillets permettant d'obtenir des propriétés catalytiques ou d'adsorption uniques, pourrait s'inscrire dans le cadre d'applications à haute valeur ajoutée. En particulier, il est attendu que l'utilisation de nanofeuillets zéolithiques de type structural **FAU** permette d'exalter les propriétés des catalyseurs d'hydrocraquage.

À l'heure actuelle, la recherche de nouveaux composés organiques menant à la formation de zéolithes de type structural **EMT** n'ont pas permis d'obtenir une phase hexagonale pure.²⁶⁻²⁷ Ceci est susceptible de provenir de la discordance entre la géométrie des composés organiques utilisés et la structure de la zéolithe. Ici, une approche stérique similaire à celle développée au cours du chapitre IV a été utilisée afin de concevoir de nouveaux agents structurants et texturants dérivés d'aza-éther-couronnes, favorables à la formation des zéolithes EMC-1 et EMC-2.

V.2 Conception des dérivés d'aza-éther-couronnes

La stratégie développée au cours de cette étude est schématisée sur la **Figure 1**. Les agents structurants classiques des zéolithes EMC-1 et EMC-2 sont respectivement le 15-éther-couronne-5 (C5) et le 18-éther-couronne-6 (C6). À la manière du composé bifonctionnel développé par Choi *et al.* un composé comportant deux motifs structurants, reliés entre eux par un espaceur hydrogénocarboné, ainsi qu'une chaîne alkyle hydrophobe a été développé et utilisé en synthèse. Les composés intermédiaires ont également été évalués, afin de former préférentiellement une zéolithe EMC-1 ou EMC-2.

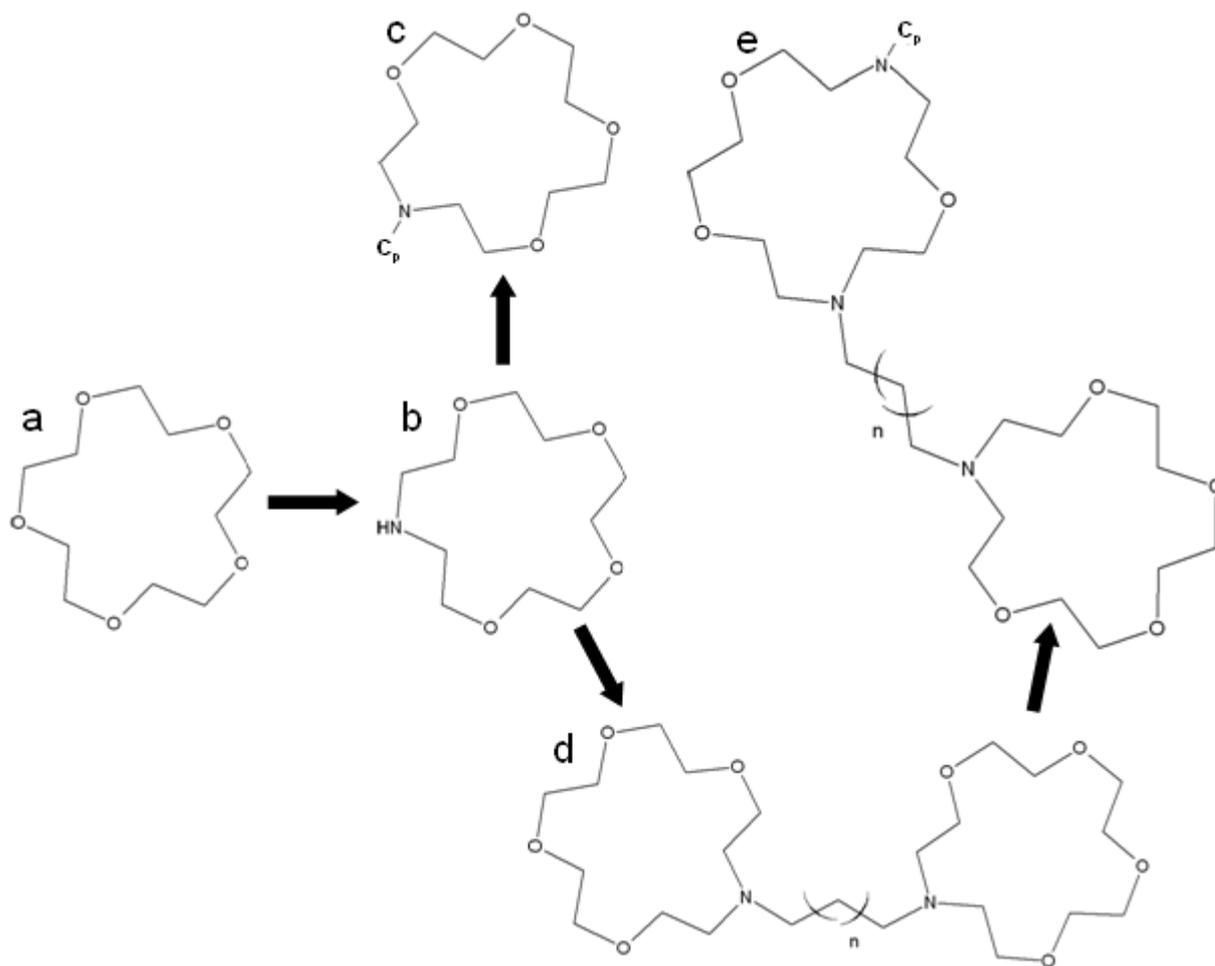


Fig.1: Représentation des composés utilisés au cours de l'étude, ici pour la synthèse de la zéolithe EMC-1 : C5 (a), AC5 (b), C_p -AC5 (c), AC5-m (d) et C_p -AC'5-m (e)

Il a été montré au cours du chapitre précédent que la modélisation moléculaire était un outil adapté à la conception de composés complexes permettant d'orienter préférentiellement la formation d'un type structural défini. Ainsi, la composition de divers di(aza-éther-couronnes) a été optimisée par modélisation moléculaire avant leur synthèse, selon une approche stérique. Plus précisément, la longueur de différents espaceurs et chaînes alkyles hydrophobes ont été comparées en termes d'énergie d'adsorption ($E_{\text{adsorption}}$) et de contraintes stériques ($E_{\text{déformation}}$) au sein d'une maille unique purement silicique de type structural **FAU** ou **EMT**.

Les dérivés d'aza-éther-couronnes doivent avoir une énergie d'interaction "host-guest" (autrement appelée énergie d'adsorption) d'un ordre de grandeur similaire à l'agent structurant classique de la zéolithe souhaitée, afin d'être considérés comme potentiellement structurants. En effet, l'absence d'interactions "host-guest" entrave l'action structurante du composé organique, ou dirige la formation d'autres structures.²⁸ De plus, ces composés doivent présenter une énergie de contraintes stériques aussi basse que possible, indiquant que leur géométrie est en adéquation avec la porosité de la structure.²⁹ Il convient de noter que l'approche stérique utilisée néglige la complexation de cations sodium par les composés, phénomène responsable de la structuration des zéolithes EMC-1 et EMC-2.¹⁹⁻²¹

V.2.a Simulation de la longueur de l'espaceur pour la synthèse du type structural FAU

La **Figure 2** représente les énergies d'interaction obtenues pour différents di(aza-éther-couronnes), notés AC5-m (m étant le nombre de carbones composant l'espaceur reliant les deux motifs aza-éther-couronne), par optimisation de géométrie au sein de la structure **FAU**. Ces énergies sont comparées à l'agent structurant classique de la zéolithe EMC-1, le 15-éther-couronne-5 (noté C5), ainsi qu'à son dérivé azoté, le 1-aza-15-éther-couronne-5 (noté AC5).

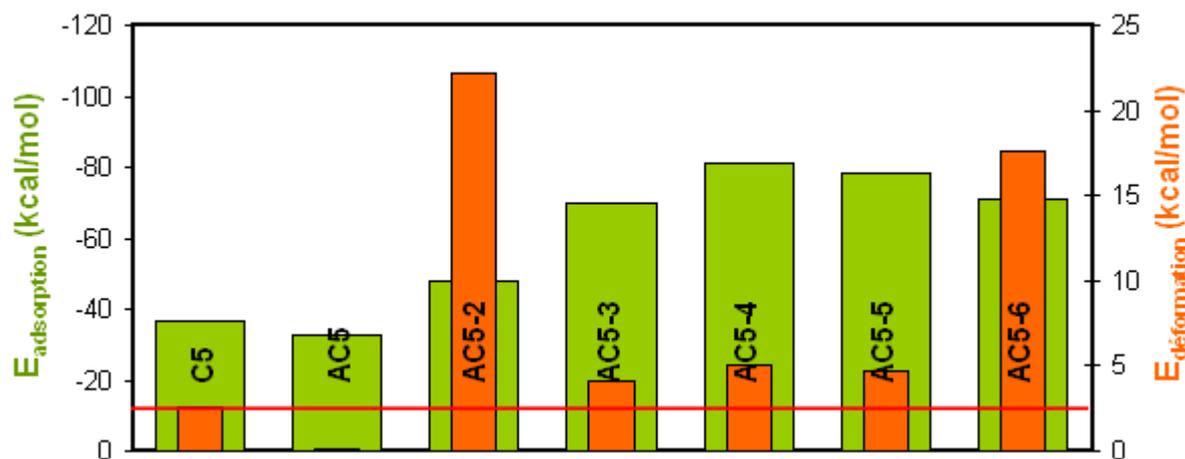


Fig.2: Énergies d'interaction des éther-couronne (C5), aza-éther-couronne (AC5) et di(aza-éther-couronnes) (AC5-m, m étant le nombre d'éléments carbone composant l'espaceur) au sein d'une maille unique de type structural **FAU**

Parallèlement aux observations réalisées dans le cas de la zéolithe ZSM-5, l'énergie d'adsorption est favorable pour tous les composés de type AC5-m évalués du fait de la composition chimique des espaceurs. En effet, la présence de groupements $-(\text{CH}_2)_n-$ augmente l'énergie de liaison hydrogène entre les composés et la structure inorganique. De manière surprenante le composé C5, pourtant agent structurant très spécifique de la zéolithe EMC-1, possède une énergie de contraintes stériques de près de 2 kcal/mol. Ce n'est pas le cas de son dérivé azoté, le AC5, qui pourrait potentiellement être un meilleur agent structurant. Les énergies de contraintes stériques des composés de type AC5-m comprenant un espaceur de 3 à 5 atomes de carbone sont comparables à celle de l'agent structurant classique. Il convient néanmoins de noter que dans chaque cas, la valeur se situe au-dessus de la limite

empirique de 2 kcal/mol. Au-delà d'une taille d'espaceur comprise entre 3 et 5 atomes de carbone, l'énergie de contraintes stériques devient nettement défavorable, indiquant que les composés s'accrochent mal à la structure FAU.

V.2.b Simulation de la longueur de l'espaceur pour la synthèse du type structural EMT

De manière similaire, la **Figure 3** représente les énergies d'interaction obtenues pour différents di(aza-éther-couronnes), notés AC6-*m*, par optimisation de géométrie au sein de la structure EMT. Ces énergies sont comparées à l'agent structurant classique de la zéolithe EMC-2, le 18-éther-couronne-6 (noté C6), ainsi qu'à son dérivé azoté, le 1-aza-18-éther-couronne-6 (noté AC6).

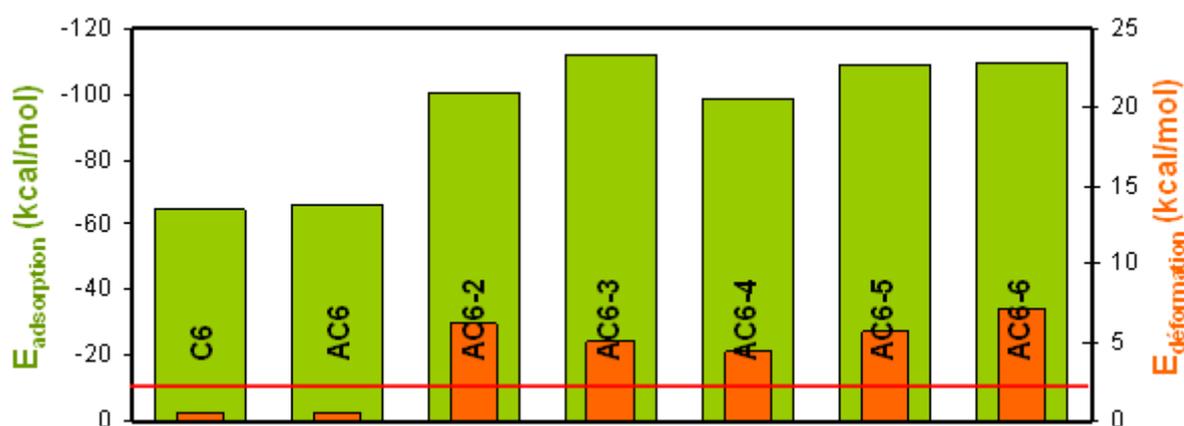


Fig.3: Énergies d'interaction des éther-couronne (C6), aza-éther-couronne (AC6) et di(aza-éther-couronnes) (AC6-*m*, *m* étant le nombre d'éléments carbone composant l'espaceur) au sein d'une maille unique de type structural EMT

Outre leur énergie d'adsorption, favorable, les composés de type AC6-*m* possèdent des énergies de contraintes stériques comparables, bien que la plus faible soit obtenue en présence d'un espaceur à 4 atomes de carbone. Cette absence de barrière énergétique entre les différents composés peut s'expliquer par une accommodation facilitée au sein des hypercages de la structure EMT. Les composés C6 et AC6 démontrent, quant à eux, des valeurs d'énergies d'interaction similaires et typiquement observées dans le cas d'agents structurants.

V.2.c Simulation de la longueur de la fonction inhibitrice de croissance

Dans le cas de la zéolithe EMC-1, la longueur de chaîne alkyle nécessaire afin d'observer un saut d'énergie de contraintes stériques, et donc de favoriser l'inhibition de croissance du réseau cristallin, a également été explorée par modélisation moléculaire. La **Figure 4** représente les énergies d'interaction obtenues pour différents composés dérivés du 1-aza-15-éther-couronne-5 et comportant une chaîne alkyle (notés C_{*p*}-AC5, *p* étant le nombre d'atomes de carbone composant la chaîne alkyle) par optimisation de géométrie au sein de la structure FAU.

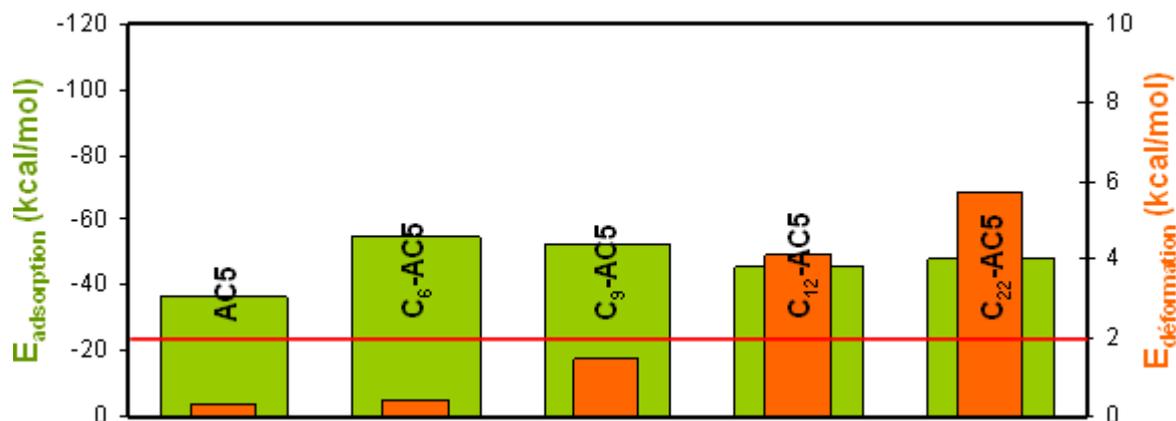


Fig.4: Énergies d'interaction de différents composés de type C_p -AC5, incluant une chaîne alkyle à p atomes de carbone, au sein d'une maille de type structural FAU

Une chaîne alkyle comportant jusqu'à 6 atomes de carbone n'entraîne pas de différence notable au niveau de l'énergie de contraintes stériques. Au-delà, un saut d'énergie correspondant à une augmentation des énergies de répulsion est observé. La limite empirique de 2 kcal/mol, au-delà de laquelle une molécule a rarement été observée comme étant un bon agent structurant, est franchie dès lors que la chaîne alkyle est composée de 10 atomes de carbone, et l'énergie de contraintes stériques est doublée lorsque cette même chaîne alkyle comporte 2 atomes de carbone supplémentaires. Il est donc suspecté qu'une chaîne alkyle de plus de 10 atomes de carbone entraîne l'inhibition de croissance de la zéolithe EMC-1. La présence d'une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone, à la place de 12 atomes de carbone, n'entraîne que peu de variations supplémentaires au niveau des énergies d'interaction. Cette dernière, plus longue que le diamètre de la supercage, se place alors le long des larges canaux pseudo-linéaires de la zéolithe.

V.2.d Détermination du descripteur LogP

La balance hydrophile/hydrophobe de différents composés de type C_p -AC5 et C_p -AC5-4 a été déterminée par modélisation moléculaire, selon une méthode décrite par Ghose *et al.*³⁰ À titre de comparaison, la valeur du LogP du composé bifonctionnel utilisé par l'équipe de Ryoo et déterminée au cours du Chapitre IV est également indiquée dans le **Tableau 1**.

Il est à noter que, dans le cas des composés C_{22} -AC5 et C_{22} -AC5-4, la balance hydrophile/hydrophobe est plus favorable à l'interaction avec le milieu réactionnel, comparativement au composé bifonctionnel de l'équipe de Ryoo. Les composés C_{12} -AC5 et C_{12} -AC5-4 sont compris dans le domaine de LogP généralement admis pour les agents structurants classiques : la chaîne alkyle n'est pas suffisamment hydrophobe pour entraîner la micellisation du système réactionnel. Ainsi, des composés comportant une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone ont été utilisés en synthèse, dans le but de former des nanofeuillets de zéolithe selon des mécanismes similaires à ceux décrits au cours du chapitre IV.

Tab.1: Balance hydrophile/hydrophobe (LogP) de composés de type C_p -AC5 et C_p -AC5-m, avec $p=12$ ou 22. Le composé bifonctionnel de l'équipe de Ryoo est présenté à titre de comparaison

Composé organique	LogP
C_{12} -AC5	3,7
C_{22} -AC5	7,7
C_{12} -AC5-4	3,5
C_{22} -AC5-4	7,4
C_{22} -N(C ₁) ₂ C ₆ N(C ₁) ₂ C ₆	10,8

V.2 Conclusion

À partir de la modélisation moléculaire, une adéquation optimale à la structure des deux zéolithes **EMC-1** et **EMC-2** est obtenue lorsque l'espaceur liant deux motifs aza-éther-couronnes est composé de 4 atomes de carbone. Ces composés sont notés AC5-4 et AC6-4. Un second composé dérivé du 1-aza-15-éther-couronne-5, constitué d'un espaceur comportant 5 atomes de carbone (noté AC5-5) au lieu de 4, a également été synthétisé afin d'évaluer l'influence de la longueur de l'espaceur sur les propriétés structurales et texturales du matériau.

V.3 Démarche expérimentale

L'utilisation des composés de type ACn-m a nécessité la mise au point au préalable d'un protocole de synthèse compatible avec l'outil d'expérimentation à haut débit. L'influence de la composition du gel de départ a également été explorée, afin de définir un plan de criblage suffisamment fin pour détecter les phases cristallines **FAU** et **EMT**.

V.3.a Définition du plan de criblage

Contrairement aux compositions équivalentes des milieux de synthèse d'une zéolithe Y classique, la synthèse de la zéolithe EMC-1 nécessite de travailler à partir d'hydrogels de plus faible teneur en soude. L'influence du rapport molaire Na_2O/Al_2O_3 a été étudiée antérieurement, à partir d'une même composition de gel de départ ($10 SiO_2:1 Al_2O_3:x Na_2O:1 C_5$ (ou C_6): $140 H_2O$).^{32,33} Il apparaît qu'à une température égale à 110°C, les durées de synthèse nécessaires pour deux valeurs de x choisies, 1,8 et 1,6, sont respectivement de 50 et 75 jours. La diminution de la concentration en agent minéralisateur, l'anion hydroxyde, entraîne un abaissement de la sursaturation en éléments aluminosiliciques en solution, résultant en un hydrogel moins réactif. À partir d'une valeur de x égale à 2,1 et jusqu'à 2,7, des zéolithes parfaitement cristallisées peuvent être obtenues après seulement 15 jours à 110°C. Il est à noter que dans le cas de l'agent structurant C6, une phase **FAU** co-cristallise pour des valeurs de x comprises entre 2,7 et 3,0. Une augmentation de la teneur en soude au-delà de cette valeur dirige la formation d'une zéolithe Y classique.

La variation de la teneur en eau au sein du gel de départ résulte en des observations diamétralement opposées à la variation de la teneur en soude : indirectement, cette teneur influence la concentration en agent minéralisateur, et donc la réactivité de l'hydrogel. Ainsi, le

critère permettant de contrôler sélectivement la formation des zéolithes EMC-1 et EMC-2 est le rapport molaire H_2O/Na_2O , traditionnellement compris entre 35 et 90.

De manière générale, l'augmentation de la température de synthèse hydrothermale favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables et de porosité moins ouverte que les structures **FAU** et **EMT**. Ainsi, de la gmélinite (**GME**) apparaît au sein du matériau dès $125^\circ C$ et, à $150^\circ C$, un mélange de zéolithe P (**GIS**), gmélinite (**GME**), mordénite (**MOR**) et analcime (**ANA**) est obtenu. À l'inverse, diminuer la température en-deçà de $95^\circ C$ résulte en un matériau amorphe après 2 semaines de synthèse hydrothermale. Une température de $110^\circ C$ a été sélectionnée, pour un temps de synthèse de 15 jours afin de favoriser l'apparition de phases cristallines dans le cas de systèmes réactionnels peu réactifs.

Le rapport molaire Si/Al du gel de départ influence à la fois les phases cristallines formées mais également la cinétique de cristallisation. La **Figure 5** illustre son influence. Un rapport molaire Si/Al de 5 permet l'obtention de la phase **FAU**, pure ou en mélange selon les conditions de synthèse (**Fig 5.a**). L'augmentation de ce rapport (Si/Al = 10) résulte en un matériau complètement amorphe (**Fig 5.b**). Selon Dougnier *et al.*, en présence d'un rapport molaire Si/Al supérieur à 5 la concentration de l'agent minéralisateur doit être augmentée afin d'initier la cristallisation du matériau.³³ À l'inverse, la diminution de ce rapport favorise la formation d'autres phases cristallines, telle que la zéolithe P (**Fig 5.c**). Un rapport molaire Si/Al de 5 a été conservé au cours de l'étude afin de limiter la formation de phases cristallines indésirables et tout en assurant une bonne réactivité de l'hydrogel.

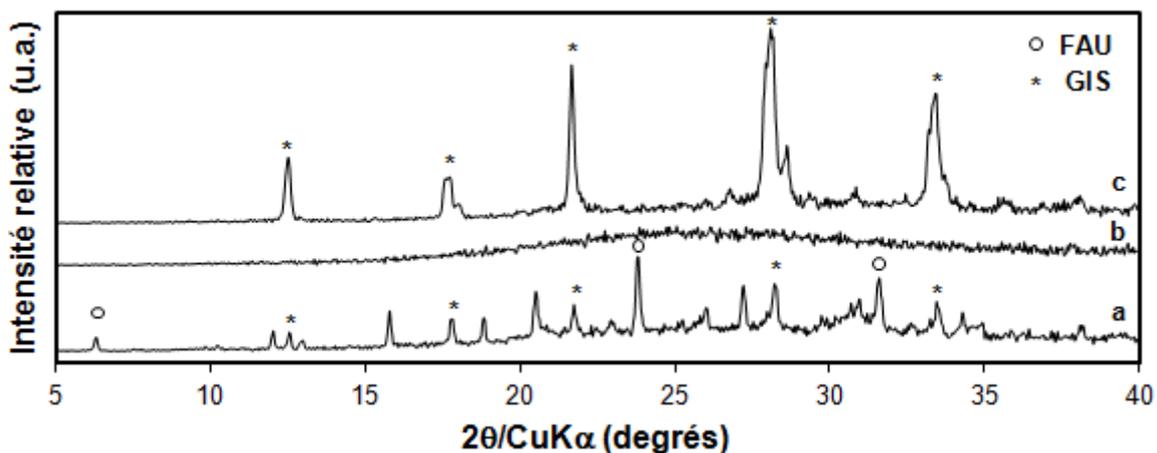


Fig.5: Diffractogrammes de rayons X de matériaux synthétisés après 15 jours à $110^\circ C$ et à partir d'un gel de composition molaire $10 SiO_2:x Al_2O_3:2,1 Na_2O:0,5 C_5:100 H_2O$. $x=1$ (a), 0,5 (b) et 2 (c). Les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

La teneur en agent structurant permet d'augmenter le taux de cristallisation d'un échantillon jusqu'à un seuil, au-delà duquel aucune évolution n'est observée. Cette teneur sera évaluée au préalable pour chaque composé, puis maintenue constante lors de l'exploration de la composition des gels de départ selon le plan de criblage présenté sur la **Figure 6**.

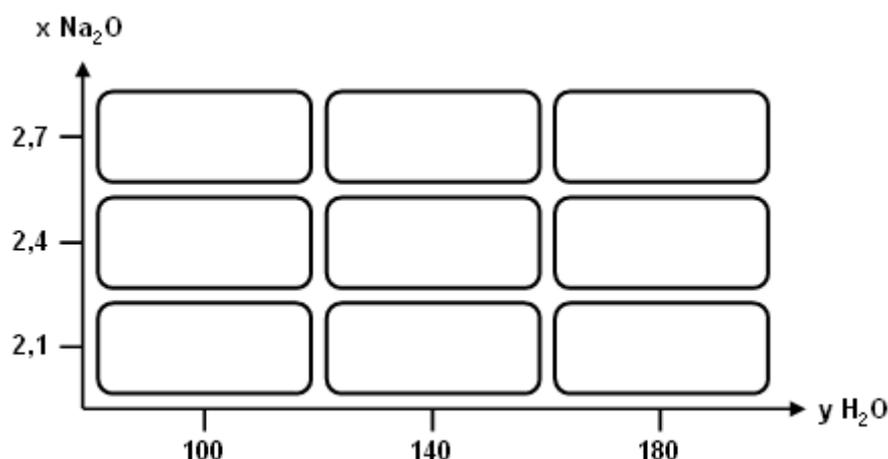


Fig.6: Plan de criblage relatif à l'exploration des gels de départ, de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}$, en présence des différents composés

V.3.b Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse décrit ci-dessous, adapté à l'outil d'expérimentation à haut-débit (EHD), est le résultat d'une pré-étude s'étant attachée à évaluer l'impact des différents paramètres réactionnels sur le matériau obtenu. L'utilisation de sources aqueuses d'aluminium et de soude résulte en l'obtention des phases cristallines **GIB** ou **LTA**. Ces deux sources ont alors été ajoutées manuellement, à l'état solide, avant que le robot de préparation ne prélève les sources liquides d'eau et de silice. Il convient de noter la forte propension à observer la formation d'une phase cristalline **GIS**. Il est avancé que le rapport surface/volume des réacteurs de l'outil EHD, d'un volume total de 5 mL, favorise sa formation en milieu statique.

Les composés organiques (CO) éther-couronnes (Cn) et aza-éther-couronnes (ACn) sont utilisés tels que fournis par Alfa Aesar. Les protocoles de synthèse des di(aza-éther-couronnes) (ACn-m) et des composés bifonctionnels (C_p-ACn-m) sont donnés en Annexe I.

Typiquement, des quantités prédéfinies d'un des composés organiques cités ci-dessus, d'aluminate de sodium et d'hydroxyde de sodium sont pesées dans un sabot en verre puis ajoutées successivement dans chaque réacteur de 5 mL. Sous agitation continue, le robot de préparation ajoute alors un volume adéquat d'eau déionisée, puis de Ludox AS40. La composition molaire du gel est la suivante : $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:z \text{ CO}$; avec $x=2,1, 2,4$ ou $2,7$, $y=100, 140$ ou 180 et $z=0,6$ (CO de type ACn-m) ou 1 (CO de type Cn ou ACn). Il convient de noter que dans le cas des composés de type Cn, une teneur molaire z égale à $0,5$ suffit à obtenir un matériau parfaitement cristallisé dans des conditions de synthèse classiques. Ceci étant, une teneur supérieure doit être ajoutée au gel de synthèse de départ afin de pallier à la formation préférentielle de la phase cristalline **GIS** au sein de l'outil EHD. Le pH du gel formé est compris entre $13,5$ et 14 . Les réacteurs sont alors retirés de leurs barres et placés sur des plaques d'agitation adaptées. Le gel est ainsi mûri à température ambiante durant 24 heures sous une vitesse d'agitation de 200 tours/minute, avant d'être placé dans l'unité de cristallisation sous conditions hydrothermales à une température de 110°C

durant 15 jours. Après synthèse, le produit est filtré et lavé abondamment à l'eau, puis séché une nuit à 100°C.

Le protocole de synthèse présenté permet d'observer une très bonne répétabilité des résultats, illustrée sur la **Figure 7**. Deux lots d'une même synthèse de zéolithe EMC-2, connue pour être très sensible aux conditions expérimentales, résultent en des diffractogrammes superposables. L'erreur relative sur les intensités des pics est de $\pm 5\%$. Les zéolithes obtenues sont donc comparables.

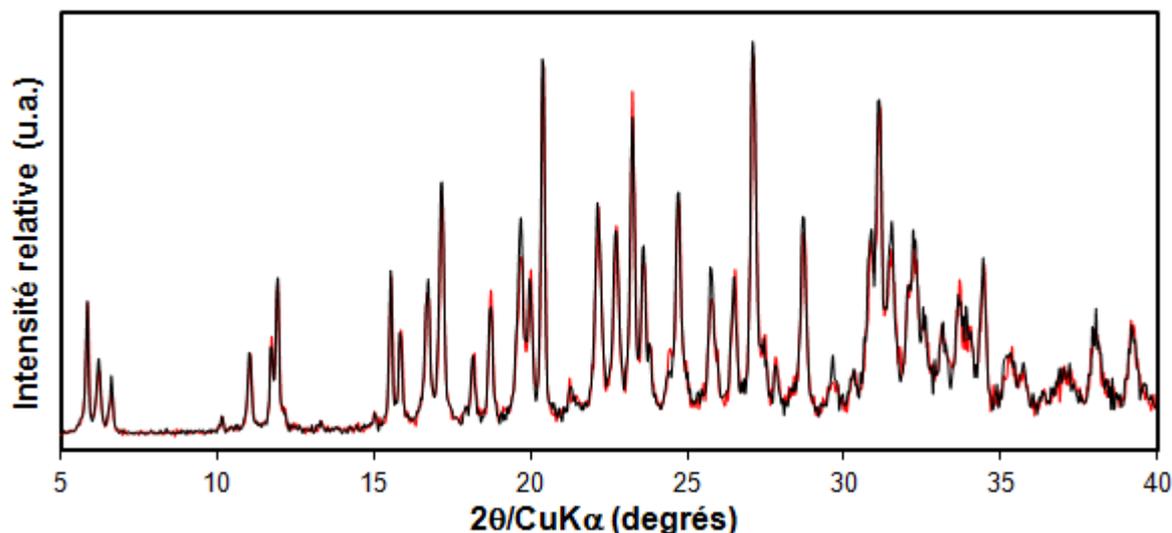


Fig.7: Superposition de diffractogrammes de rayons X de zéolithes de type structural *EMT* synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:1 \text{ C6}:140 \text{ H}_2\text{O}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

V.4 Synthèse du type structural FAU

Cette première partie de résultats expérimentaux s'attache à évaluer le potentiel structurant des composés C5, AC5, AC5-4 et AC5-5. Pour chaque composé, les propriétés des matériaux synthétisés présentant le plus haut taux de cristallisation seront évaluées comparativement par la suite.

V.4.a Exploration des compositions de gels de départ

L'exploration des compositions de gels de départ s'effectue suivant le plan de criblage défini au cours de la partie V.3.a.

V.4.a.1 Étude de l'agent structurant C5

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de l'agent structurant C5 n'a pas fait l'objet d'une exploration large des compositions de gels de départ. Contrairement aux autres composés, plusieurs travaux précédents se sont d'ores et déjà attachés à évaluer l'influence des différents paramètres de synthèse et révèlent que cet agent structurant permet la formation de la zéolithe EMC-1 dans un large domaine de composition de gels, incluant le plan de criblage au complet.^{32,33} La **Figure 8** présente les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les

synthèses réalisées dans la partie gauche du plan de criblage, proposé en **Figure 6**, en présence de l'agent structurant C5.

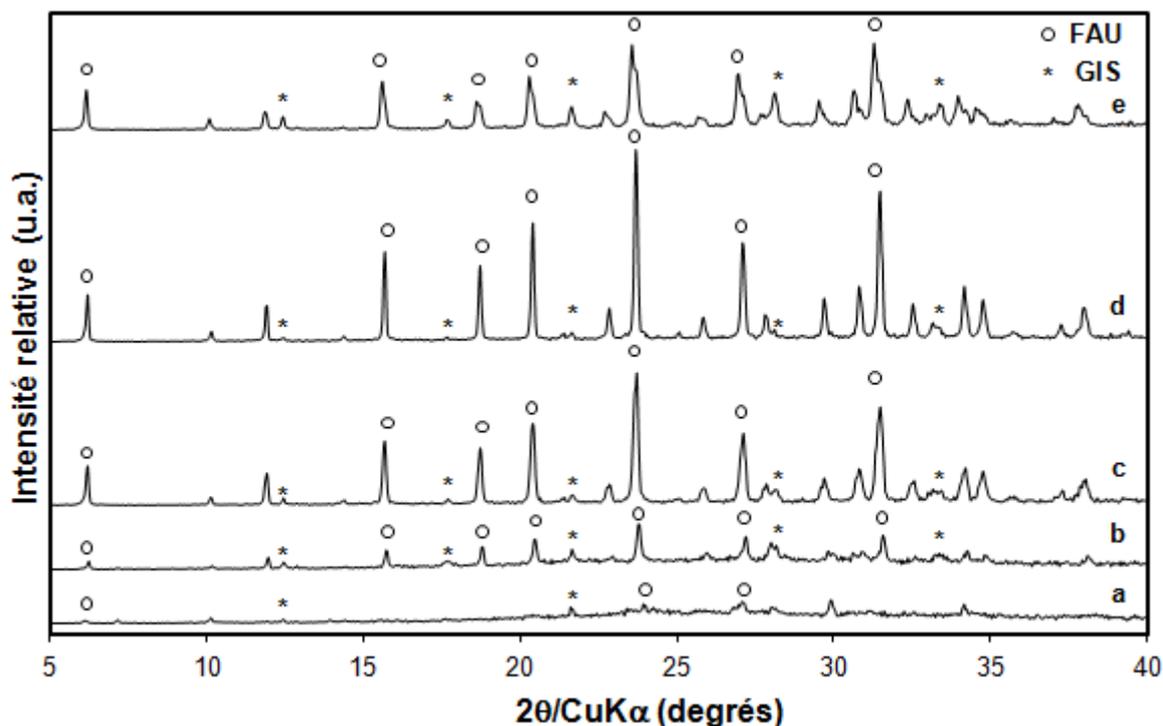


Fig.8: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:1 \text{ C5}$ pour $x=2,1$; $y=100$ (a), $x=2,1$; $y=140$ (b), $x=2,4$; $y=100$ (c), $x=2,4$; $y=140$ (d) et $x=2,7$; $y=100$ (e). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Parmi ces cinq compositions de gels de départ, une seule permet d'obtenir une phase **FAU** présentant un fort taux de cristallisation ainsi qu'une contribution négligeable de la phase **GIS** au matériau final (**Fig 8.d**). Ceci est contraire aux travaux antérieurs réalisés au laboratoire par Delprato et Dougnier,^{32,33} mais peut être expliqué par la cristallisation favorable de la phase **GIS** dans ces conditions de synthèse à haut-débit. À haut rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, le matériau récupéré est majoritairement amorphe du fait de la faible réactivité de l'hydrogel.

V.4.a.2 Étude du composé AC5

L'effet du dérivé azoté du composé C5, noté AC5, a été étudié suivant le plan de criblage proposé en **Figure 6**. Les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus sont présentés sur la **Figure 9**.

Ce composé permet d'obtenir une phase cristalline **FAU** pratiquement pure à une teneur modérée en soude et élevée en eau (**Fig 9.d-e**), ce qui démontre son effet structurant. Néanmoins, cette phase **FAU** est généralement obtenue en mélange avec une phase **GIS**.

Cette observation peut être interprétée comme le résultat conjugué du rapport surface/volume des réacteurs de l'outil EHD et d'un potentiel de structuration moindre en comparaison avec le composé C5. Plusieurs études ont révélé que les agents structurants des zéolithes EMC-1 et EMC-2 ne sont pas les éther-couronnes C5 et C6 seules, mais plutôt les complexes cation sodium/éther-couronne. Ces complexes présentent une conformation planaire.¹⁹⁻²¹ Dans le cas des dérivés azotés, le complexe cation sodium/AC5 présente préférentiellement une conformation incurvée.³⁴ Ce changement de conformation peut expliquer les différences de structuration observées entre les deux composés analogues, C5 et AC5. Cette observation va à l'encontre de l'analyse des énergies d'interaction réalisée par modélisation moléculaire, qui ne prend cependant pas en compte la complexation des cations sodium.

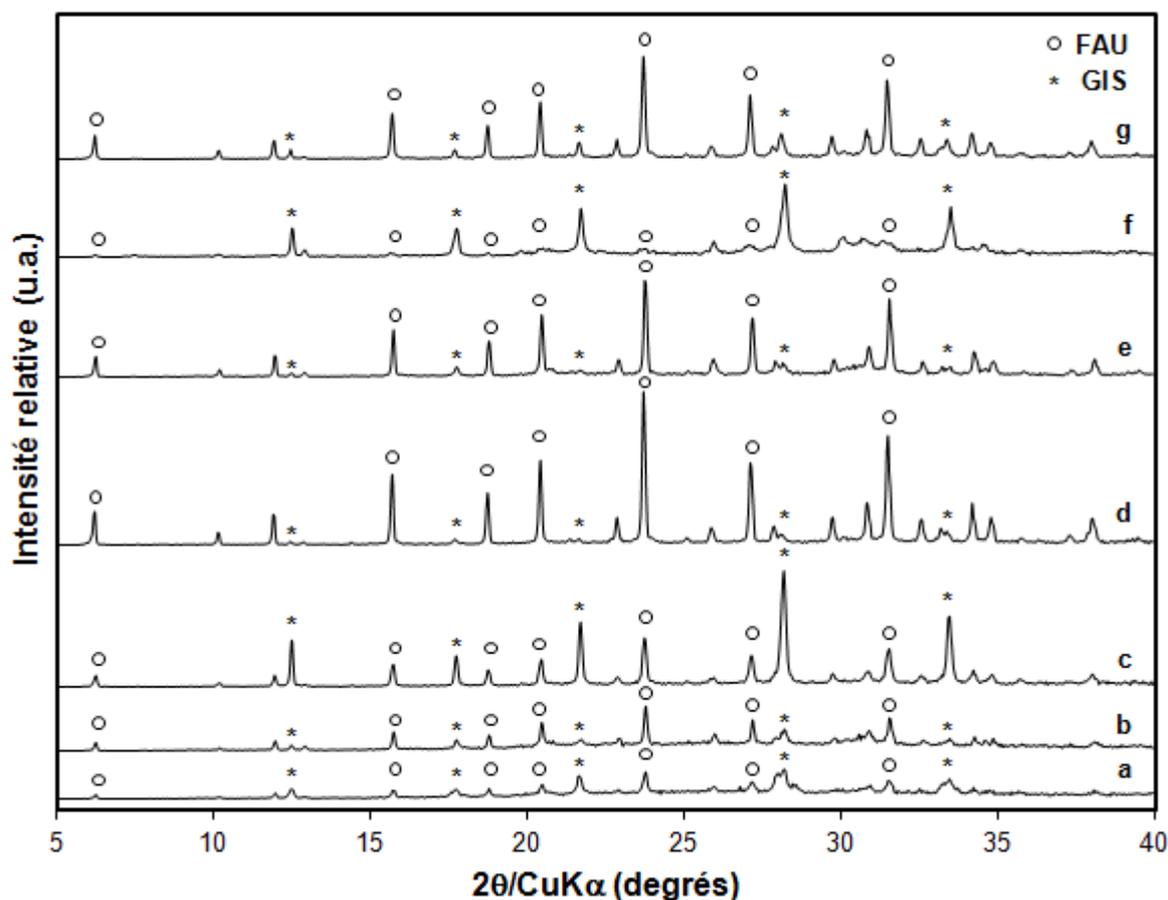


Fig.9: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:1 \text{ AC5}$ pour $x=2,1$; $y=100$ (a), $x=2,1$; $y=140$ (b), $x=2,4$; $y=100$ (c), $x=2,4$; $y=140$ (d), $x=2,4$; $y=180$ (e), $x=2,7$; $y=100$ (f) et $x=2,7$; $y=140$ (g). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

V.4.a.3 Étude du composé AC5-4

La synthèse du composé AC5-4, première réalisée parmi les trois composés AC_n-m étudiés, mène à un rendement de l'ordre de 10 % à l'issue des deux étapes de synthèse organique. Cette faible masse de composé organique obtenue nous a contraints à adapter le plan de criblage, afin de travailler dans un domaine de compositions de gels présumé

favorable. En l'occurrence, 4 synthèses ont été réalisées à des rapports molaires H_2O/Na_2O intermédiaires. Les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la **Figure 10**.

Conformément aux résultats de modélisation moléculaire, ce composé comportant un espaceur à 4 atomes de carbone permet de former préférentiellement une phase cristalline **FAU**. La phase **GIS** se retrouve à l'état de traces dès lors que le rapport molaire H_2O/Na_2O est compris entre 67 et 75 ($x=2,4$; $y=180$ et $x=2,7$; $y=180$). Une meilleure sélectivité envers la phase **FAU** semble être obtenue, en comparaison avec le composé AC5. Ceci peut être dû à une action rigidifiante de l'espaceur alkyle sur les motifs aza-éther-couronne, adoptant alors préférentiellement une conformation planaire.

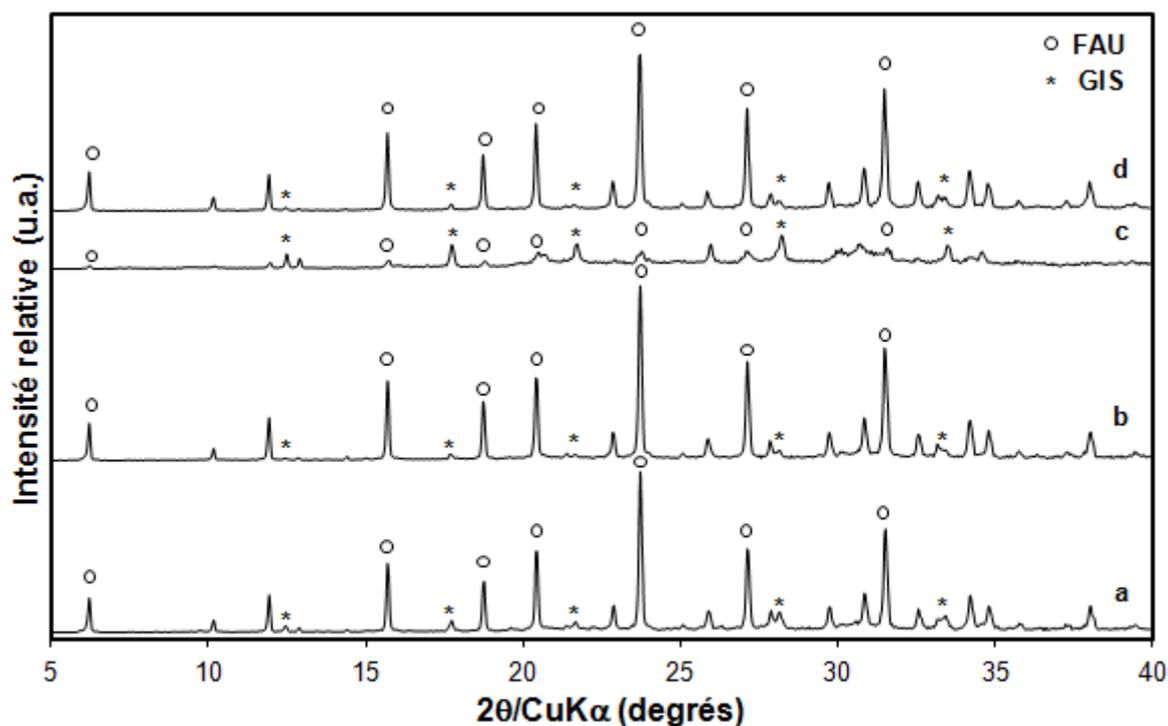


Fig.10: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 SiO_2:1 Al_2O_3:x Na_2O:y H_2O:0,6 AC5-4$ pour $x=2,4$; $y=140$ (a), $x=2,4$; $y=180$ (b), $x=2,7$; $y=140$ (c) et $x=2,7$; $y=180$ (d). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

V.4.a.4 Étude du composé AC5-5

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux formés en présence du composé AC5-5, explorant un large domaine de compositions de gels, sont présentés sur la **Figure 11**. Il convient de noter que sa synthèse organique a été réalisée à plus grande échelle, par rapport à son analogue AC5-4, ce qui a permis une exploration plus large du plan de criblage. Ce composé, bien que favorisant la cristallisation de la phase **FAU**, semble être moins spécifique que le composé AC5-4. En effet, une phase cristalline **GIS** émerge dès lors qu'un fort taux de cristallisation est obtenu. Le matériau choisi pour la suite de l'étude devra ainsi être un compromis entre la pureté de la phase **FAU** et son taux de cristallisation. Les faibles teneurs

en soude conduisent à un matériau amorphe, du fait de l'abaissement de la réactivité de l'hydrogel soulignée précédemment.

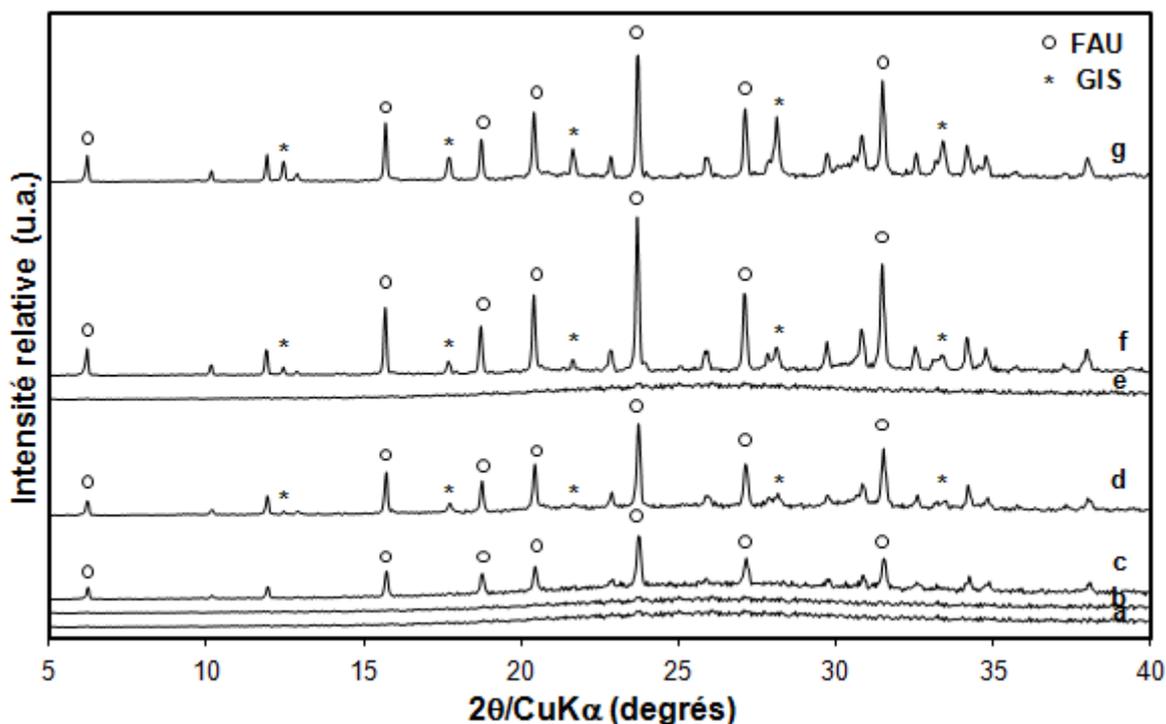


Fig.11: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:0,6 \text{ AC5-5}$ pour $x=2,1$; $y=140$ (a), $x=2,4$; $y=100$ (b), $x=2,4$; $y=140$ (c), $x=2,4$; $y=180$ (d), $x=2,7$; $y=100$ (e), $x=2,7$; $y=140$ (f) et $x=2,7$; $y=180$ (g). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

V.4.a.5 Sélection des meilleurs échantillons

À la suite de ces résultats, les observations ont été mises sous la forme d'un diagramme de phases, présenté sur la **Figure 12**. Dans le cas où l'intensité du pic de diffraction principal de la phase **GIS**, situé à un angle de réflexion $2\theta = 28,1^\circ$, est inférieure à 10 % de l'intensité du pic de diffraction principal de la phase **FAU**, situé à $2\theta = 23,8^\circ$, sa contribution au matériau formé est considérée comme négligeable.

	x Na ₂ O								
	2,1			2,4			2,7		
	y H ₂ O			y H ₂ O			y H ₂ O		
	100	140	180	100	140	180	100	140	180
C5			N.d.			N.d.		N.d.	N.d.
AC5			N.d.						N.d.
AC5.4	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.			N.d.		
AC5.5	N.d.		N.d.						

= Amorphe (+ε FAU, GIS)
 = FAU (+ε GIS)
 = FAU + GIS
 N.d. Non déterminé

Fig.12: Diagramme de phases obtenu à la suite de l'exploration d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:z \text{ CO}$ ($z=1$ lorsque $\text{CO}=\text{C5}$ ou AC5 et 0,6 lorsque $\text{CO}=\text{AC5-4}$ ou AC5-5). Les synthèses ont été réalisées à 110°C pendant 15 jours

Il apparaît que, de manière générale, une faible teneur en soude ne permet pas d'obtenir un matériau possédant un fort taux de cristallisation après 15 jours à 110°C. Un domaine de compositions de gels restreint favorise la formation d'une zéolithe EMC-1 (FAU) en présence des différents composés. Les teneurs molaires en soude et en eau sont alors respectivement comprises entre 2,4 et 2,7 et entre 100 et 180. Au-delà, un mélange de deux phases cristallines, FAU et GIS, est observé.

Pour chaque composé organique (CO), nous avons retenu les synthèses ayant conduit à la zéolithe de type structural FAU présentant le taux de cristallisation le plus élevé. La **Figure 13** présente une superposition de leurs diagrammes de diffraction respectifs.

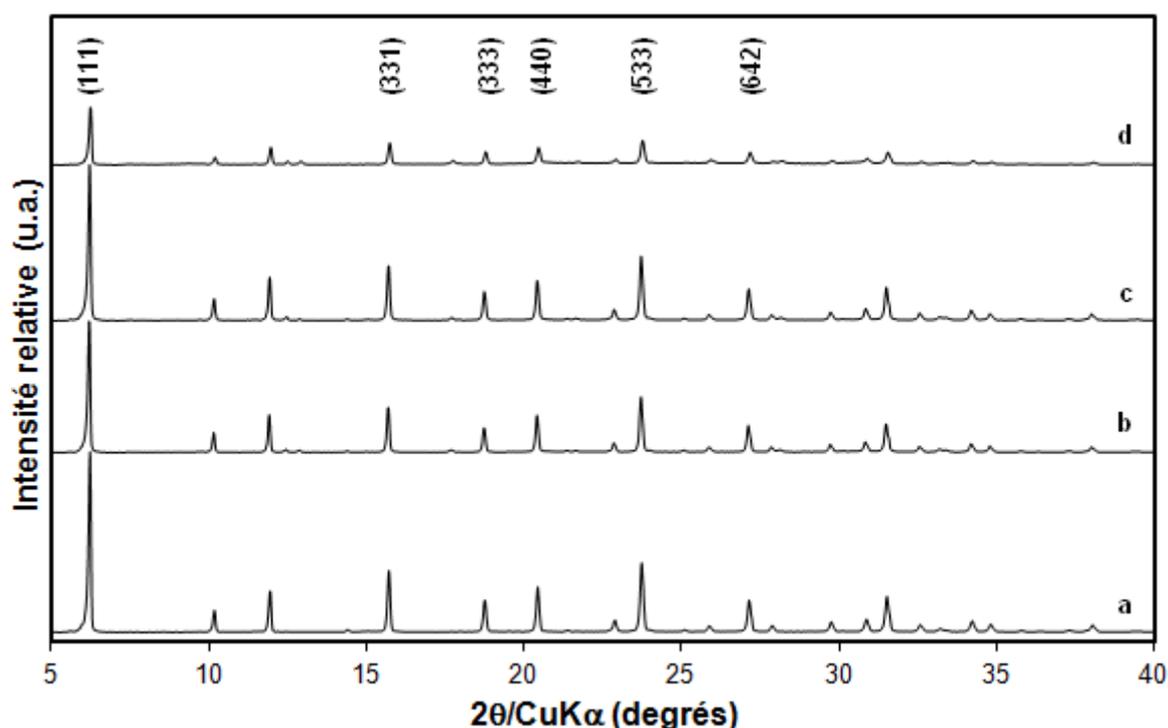


Fig.13: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes de type structural FAU synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : z \text{ CO}$ en présence du composé C5 ($x=2,4$; $y=140$; $z=1$) (a), AC5 ($x=2,4$; $y=140$; $z=1$) (b), AC5-4 ($x=2,4$; $y=180$; $z=0,6$) (c) et AC5-5 ($x=2,7$; $y=140$; $z=0,6$) (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Le taux de cristallisation relatif d'une zéolithe est défini comme le rapport de la somme des intensités des pics diffractés par les familles de plans (331), (333), (440), (533) et (642) sur la somme des intensités de ces mêmes pics de diffraction appartenant à la zéolithe EMC-1 la mieux cristallisée obtenue à partir du composé C5 ($x=2,4$; $y=140$). Un taux de cristallisation relatif de 50 % est ainsi obtenu pour la zéolithe EMC-1 synthétisée en présence du composé AC5-5 ($x=2,7$; $y=140$). Ce taux de cristallisation est nettement inférieur à celui des zéolithes EMC-1 synthétisée en présence des deux autres composés AC5 ($x=2,4$; $y=140$) et AC5-4 ($x=2,4$; $y=180$), qui présentent respectivement des taux de cristallisation de l'ordre de 85 % et 95 %. Ce résultat souligne que la simple différence d'un atome de carbone au niveau de l'espaceur rend le composé AC5-5 moins spécifique envers la phase cristalline FAU pour une durée de cristallisation donnée.

Ces zéolithes ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie, afin de déterminer l'influence des différents composés organiques sur les caractéristiques texturales et structurales obtenues. Par la suite ces échantillons seront notés Z-C5, Z-AC5, Z-AC5-4 et Z-AC5-5 selon le composé organique utilisé. La composition de leur milieu réactionnel, ainsi que leur taux de cristallisation, sont résumés dans le **Tableau 2**.

Tab.2: Taux de cristallisation des zéolithes de type structural FAU synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:z \text{ CO}$

Zéolithe	x Na ₂ O	y H ₂ O	z CO	Taux de cristallisation (%)
Z-C5	2,4	140	1,0	100
Z-AC5	2,4	140	1,0	85
Z-AC5-4	2,4	180	0,6	95
Z-AC5-5	2,7	140	0,6	50

V.4.b Caractérisations complémentaires

V.4.b.1 Distribution de taille des cristaux et morphologie

La morphologie, ainsi que l'étendue de la distribution de taille d'une population de 100 cristaux, ont été évaluées par MEB. La **Figure 14** présente des images issues des différents matériaux.

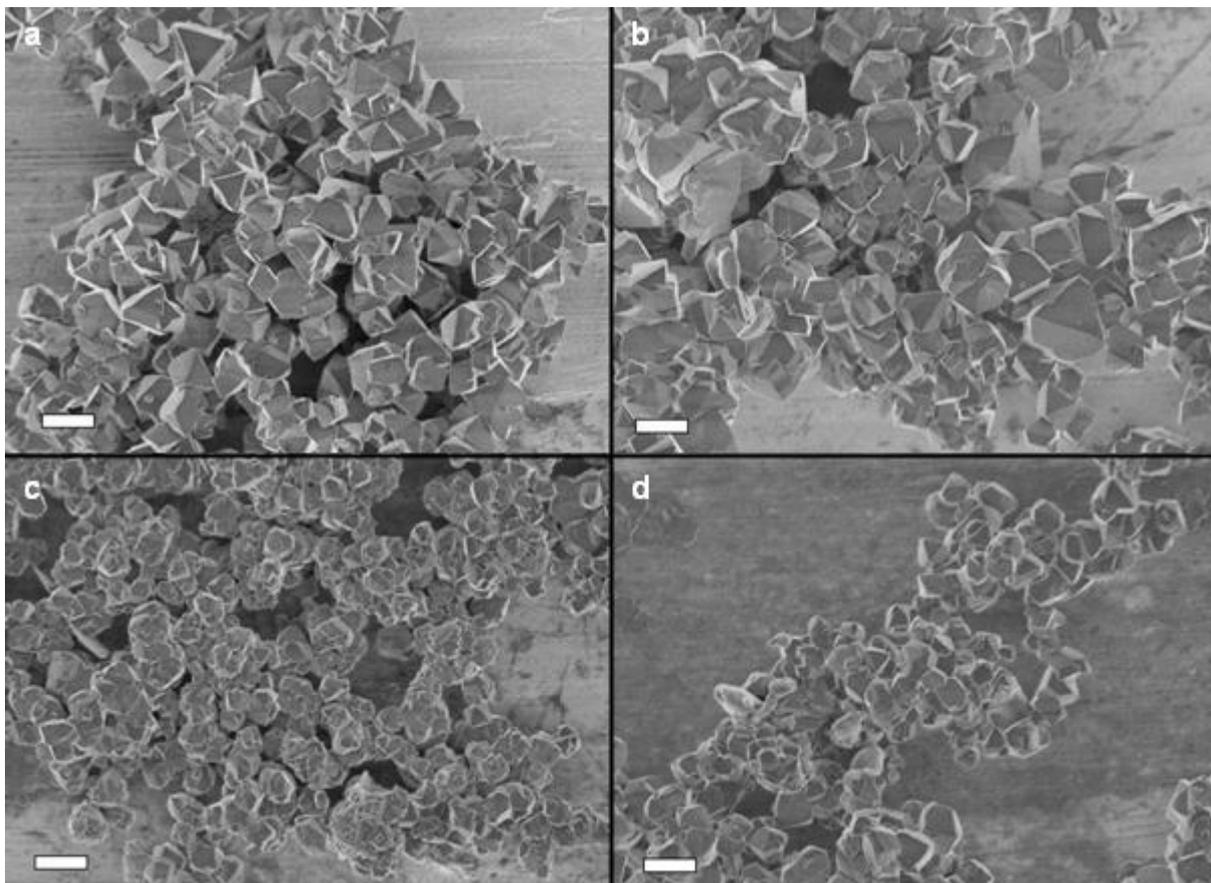


Fig.14: Clichés de MEB des zéolithes Z-C5 (a), Z-AC5 (b), Z-AC5-4 (c) et Z-AC5-5 (d) de type structural FAU synthétisées après 15 jours à 110°C. L'échelle représente 2 μm

Une morphologie octaédrique typique, également appelée bipyramidale et attribuée au type structural **FAU**, est observée dans chaque cas. Néanmoins, les arêtes des cristaux composants les matériaux Z-AC5-4 et de Z-AC5-5 paraissent moins nettes, signe d'une croissance non-uniforme du réseau cristallin au cours de la synthèse. Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique des composés AC5-m. Il convient d'ailleurs de noter que les cristaux obtenus en présence de ces composés sont sensiblement plus petits, mais semblent également agglomérés.

Cette observation a été confirmée lors de l'étude de l'étendue de la distribution de taille de ces cristaux par l'analyse d'images de MEB, présentée dans le **Tableau 3**. Par rapport à la zéolithe Z-C5, la distribution de taille des cristaux de Z-AC5 est plus large. En outre, leur taille moyenne est près de 20% supérieure. À l'inverse, la zéolithe Z-AC5-4 possède une distribution de taille plus uniforme, ainsi qu'une taille moyenne 10% inférieure par rapport à la zéolithe Z-C5. Cette réduction de taille atteint les 30% dans le cas de Z-AC5-5. Ainsi, l'utilisation de composés de type di(aza-éther-couronne) semble conduire à la formation de cristaux de taille inférieure.

Tab.3: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes de type structural FAU synthétisées en présence des différents composés organiques, évaluées par MEB

Zéolithe	Étendue de la distribution de taille des cristaux (μm)	Moyenne (μm)
Z-C5	0,7-1,9	1,30
Z-AC5	0,7-2,3	1,55
Z-AC5-4	0,7-1,7	1,16
Z-AC5-5	0,4-1,4	0,88

V.4.b.2 Composition chimique

La stabilité des composés AC5-m sous les conditions hydrothermales appliquées a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire du proton en milieu liquide, après dissolution au préalable de la zéolithe Z-AC5-4 dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. La **Figure 15** compare les spectres du composé AC5-4 tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel et après son occlusion dans la porosité de la zéolithe Z-AC5-4. Les intégrations des pics caractéristiques des protons situés en α et en β des éléments azotés, de déplacements chimiques respectifs 2,46 et 1,38 ppm, sont similaires au composé initial. Ceci indique que l'intégrité de l'espaceur, et donc du composé, a été préservée. Cette observation prévaut également pour le composé AC5-5.

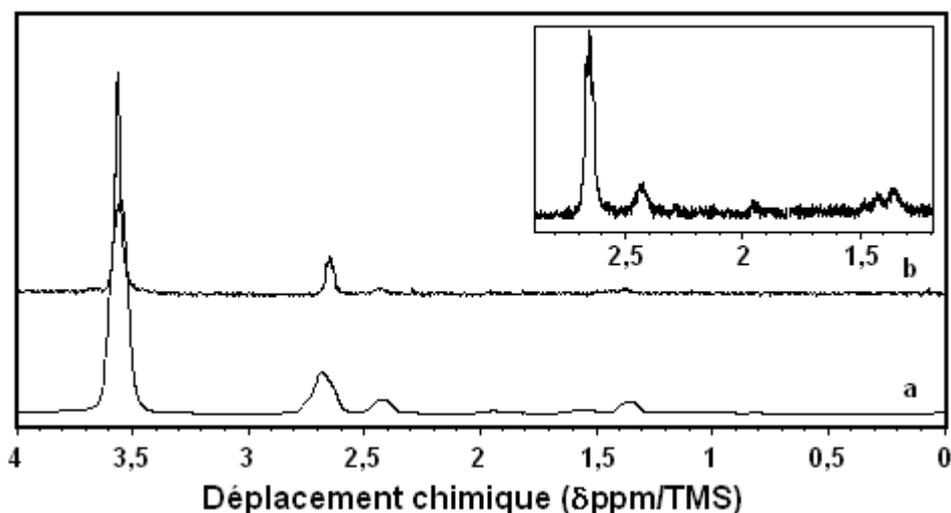


Fig.15: Spectres $RMN_{(1)}^1H$ du composé AC5-4 tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans la porosité de la zéolithe Z-AC5-4 (b). Un agrandissement du spectre (b) entre 1,2 et 2,9 $\delta ppm/TMS$ est présenté

Le bruit de fond considérable des spectres ne permet pas la quantification précise des composés occlus au sein de la porosité des matériaux. Cette quantification a alors été réalisée par analyses thermogravimétriques. Les résultats pour les différents composés sont présentés sur la **Figure 16**. Un premier pic endothermique (ATD non représentées), présentant un extremum compris entre 110 et 120°C, correspond à près de 15% massique d'eau désorbée pour chacun des matériaux. Au-delà, la présence de plusieurs pics exothermiques indique une contribution majoritaire sur la perte de masse constatée de la décomposition thermique des composés organiques. En particulier, dans le cas de la zéolithe Z-C5, un pic exothermique à la fois intense et fin apparaît vers 200°C, caractérisant une décomposition thermique soudaine propre aux molécules de type éther-couronnes.³³ Une décomposition plus lente des composés AC5 et AC5-m est observée, entre 250°C et 600°C.

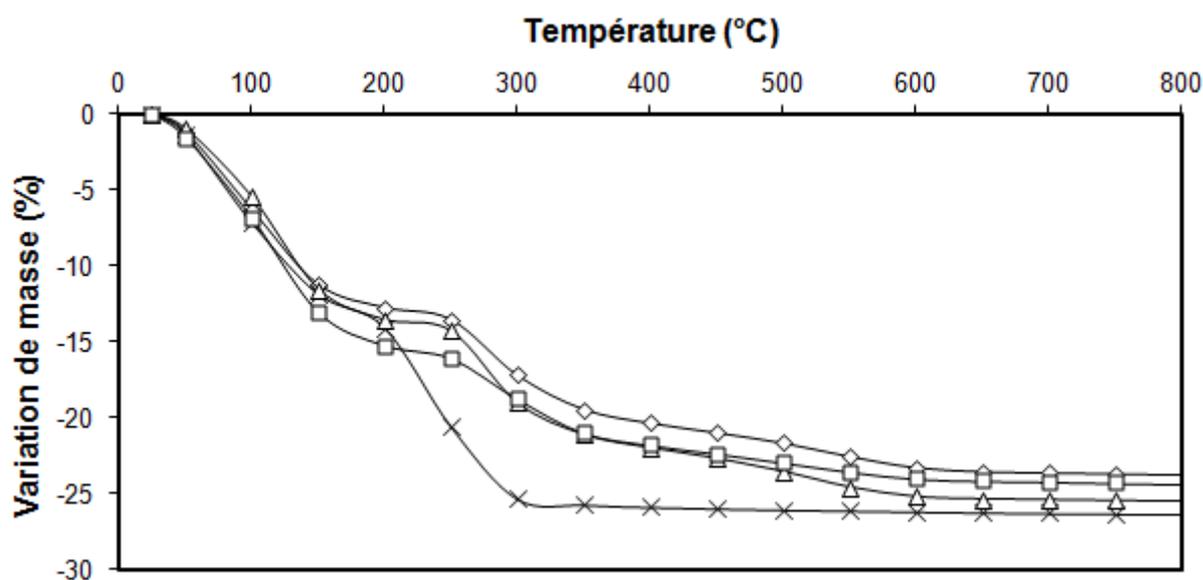


Fig.16: Courbes ATG des zéolithes non-calcinées Z-C5 (croix), Z-AC5 (losange), Z-AC5-4 (triangle) et Z-AC5-5 (carré) de type structural FAU

Une zéolithe EMC-1 parfaitement cristallisée comporte 8 molécules de 15-éther-couronne-5 par maille de FAU. En revanche, les composés de type AC5-m comportent 2 motifs aza-éther-couronnes par molécule : ainsi, il est attendu de n'en retrouver que 4 par maille de FAU. La pureté de la phase FAU peut être définie comme le rapport du nombre de composés organiques par maille de FAU déterminé expérimentalement sur le nombre théorique de composés organiques par maille de FAU. Le **Tableau 4** présente les pertes de masse théoriques et expérimentales des différentes zéolithes, ainsi que la pureté de la phase FAU calculée. Une bonne corrélation est observée entre la pureté déterminée à partir des résultats en ATG (**Tab.4**) et le taux de cristallisation déterminé par DRX (**Tab.2**). Ces analyses confirment également que la zéolithe Z-AC5-5 comporte une proportion non-négligeable de matière amorphe. En revanche, les zéolithes Z-AC5 et Z-AC5-4 sont comparables à une zéolithe EMC-1 classique.

Tab.4: Comparaison des pertes de masse relevées en ATG et des pertes de masse théoriques et détermination de la pureté des zéolithes non-calcinées Z-C5, Z-AC5, Z-AC5-4 et Z-AC5-5 de type structural FAU

Zéolithe	Z-C5	Z-AC5	Z-AC5-4	Z-AC5-5
Nombre théorique de CO par maille de FAU	8	8	4	4
Masse molaire des composés (g/mol)	220	219	492	506
Perte de masse théorique anhydre (%)⁽¹⁾	12,4	12,4	13,7	14,0
Perte de masse observée (%)⁽²⁾	12,3	11,0	12,0	9,1
Nombre expérimental de CO par maille de FAU	7,9	7,1	3,5	2,6
Pureté de la phase FAU (%)	99	89	88	65

⁽¹⁾ Les pertes de masse théoriques ont été déterminées à partir d'une maille de zéolithe EMC-1 de composition chimique $[Na_{40}Al_{40}Si_{152}O_{384}]$ et de masse molaire $M_{EMC-1} = 12402$ g/mol

⁽²⁾ La décomposition thermique de la matière organique a lieu dans le domaine de température compris entre 200 et 700°C

Dans le cas des zéolithes Y (FAU), de rapport molaire Si/Al supérieur à 1,5, deux relations linéaires établissent une corrélation entre le nombre d'atomes d'aluminium de charpente et la valeur du paramètre de maille élémentaire a_0 .^{35,36} Le rapport molaire Si/Al des matériaux obtenus en présence des différents composés a ainsi été déterminé à partir des diffractogrammes de rayons X présentés sur la **Figure 13**. Le paramètre de maille a_0 est calculé au préalable à partir des pics diffractés par les familles de plans (440), (533), (642) et (555). Le **Tableau 5** présente les valeurs obtenues. Le rapport Si/Al déterminé pour chacune des zéolithes est compris entre 3 et 5, et appartient ainsi au domaine défini dans le cas des zéolithes EMC-1.

Tab.5: Détermination des rapports molaires Si/Al des zéolithes FAU non-calcinées Z-C5, Z-AC5, Z-AC5-4 et Z-AC5-5

Zéolithe	a_0 (Å)	Si/Al	
		Fitchner-Schmittler <i>et al.</i>	Breck et Flanigen
Z-C5	24,54	4,5	3,8
Z-AC5	24,57	4,2	3,5
Z-AC5-4	24,56	4,3	3,6
Z-AC5-5	24,53	4,8	4,0

Les relations linéaires de Fitchner-Schmittler *et al.* et de Breck et Flanigen présentent des résultats sensiblement différents. Leur validité a été vérifiée en analysant la composition chimique de la zéolithe Z-C5 par fluorescence X. Un rapport molaire Si/Al de 4,34 est observé. Ainsi, dans le domaine de rapports Si/Al étudié, la relation linéaire de Fitchner-Schmittler *et al.* permet d'obtenir une valeur plus conforme.

V.4.b.3 Caractéristiques texturales

Les zéolithes synthétisées en présence des différents composés organiques ont été analysées par physisorption d'azote après calcination. Les isothermes d'adsorption-désorption sont représentées, sur la **Figure 17**. Une isotherme d'adsorption de type I, typique des matériaux microporeux, ainsi qu'une hystérèse H4, représentant la porosité intercrystalline générée par l'agglomération des cristaux, caractérisent les zéolithes.

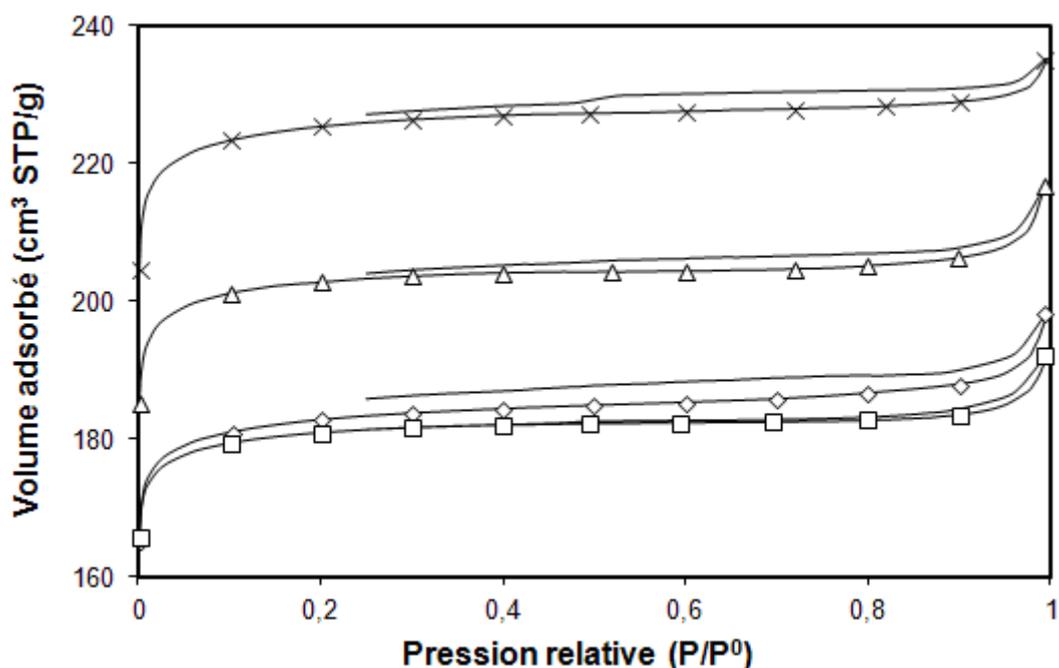


Fig.17: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des zéolithes calcinées Z-C5 (croix), Z-AC5 (losange), Z-AC5-4 (triangle) et Z-AC5-5 (carré) de type structural FAU

Le **Tableau 6** résume les caractéristiques texturales, déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption. Il est à noter que ces propriétés structurales sont fonction du taux de cristallisation des échantillons (**Tab.2**) et de leur pureté (**Tab.4**) respectifs. Les caractéristiques texturales des matériaux Z-C5 et Z-AC5 sont comparables aux données de la littérature.^{23,32} La surface externe observée pour les deux zéolithes Z-AC5-4 et Z-AC5-5, dont les cristaux sont de plus petite taille, est inférieure à la zéolithe EMC-1 classique. Cette dernière observation peut résulter de l'agglomération partielle de leurs cristaux, comme il a été rapporté de l'analyse des images de MEB.

Tab.6: Caractéristiques texturales des zéolithes calcinées Z-C5, Z-AC5, Z-AC5-4 et Z-AC5-5 de type structural FAU

Zéolithe	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
Z-C5	817	43	0,33
Z-AC5	660	40	0,27
Z-AC5-4	737	32	0,30
Z-AC5-5	747	30	0,26

La surface spécifique est évaluée à partir de la branche d'adsorption, à une pression relative P/P^0 comprise entre 0,1 et 0,3. Le volume microporeux et la surface externe sont déterminés par la méthode "t-plot"

Ces caractérisations permettent de confirmer que les différentes zéolithes synthétisées sont des zéolithes EMC-1, de type structural FAU. Les deux dérivés du 1-aza-15-éther-couronne-5 utilisés au cours de cette étude peuvent être considérés comme des agents structurants spécifiques à cette zéolithe, bien que le composé AC5-4 soit plus favorable.

V.4 Conclusion

Une approche stérique conduite par modélisation moléculaire a permis de mettre en évidence deux nouveaux composés de type di(1-aza-15-éther-couronne-5), susceptibles de favoriser la formation de la zéolithe EMC-1 (FAU) de manière spécifique. Un plan de criblage a été défini selon une approche d'expérimentation à haut-débit, dans le but d'optimiser la composition des gels de départ en fonction du composé utilisé. Les deux paramètres étudiés sont la teneur en soude et en eau. Leur variation a permis d'obtenir des zéolithes bien cristallisées et comportant une phase cristalline FAU unique, avec toutefois un taux de cristallisation moindre en présence du composé AC5-5. Un espaceur composé de 5 atomes de carbone semble ainsi moins favorable à la structuration d'une zéolithe de type structural FAU dans les conditions de synthèse explorées.

Les caractérisations complémentaires démontrent que ces zéolithes sont composés de cristaux de morphologie octaédrique, typiques de la phase cristalline FAU. La présence des composés AC5-m définis par modélisation moléculaire résulte en l'obtention de cristaux jusqu'à 30 % plus petits et agglomérés. L'intégrité de ces composés est préservée sous les conditions hydrothermales appliquées. Le rapport molaire Si/Al est compris entre 3 et 5. Les caractéristiques texturales observées sont globalement similaires à une zéolithe EMC-1 classiquement obtenue en présence de l'agent structurant C5. Ces observations permettent d'affirmer que les matériaux obtenus sont des zéolithes EMC-1 de type structural FAU.

À la suite de ces résultats un nouveau composé bifonctionnel, comportant une fonction structurante de type AC5-4 ainsi qu'une fonction inhibitrice hydrophobe à 22 atomes de carbone, a été développé. Les premiers résultats en synthèse inorganique, dans le but de synthétiser des nanofeuillets de zéolithe EMC-1, sont présentés au cours de la partie V.6.

V.5 Synthèse du type structural EMT

Cette seconde partie expérimentale s'attache à évaluer le potentiel structurant des composés C6, AC6 et AC6-4 afin de synthétiser le type structural **EMT**. Il convient de préciser que la zéolithe EMC-2 est le polymorphe hexagonal de la zéolithe EMC-1. Ainsi, des intercroissances entre les deux types structuraux **EMT** et **FAU** peuvent être observés. La proportion des phases **FAU/EMT** est alors estimée à partir du coefficient α , selon la méthode présentée au cours du chapitre II.3.a.5.

V.5.a Exploration des compositions de gels de départ

L'exploration des compositions de gels de départ s'effectue suivant le même plan de criblage, défini au cours de la partie V.3.a.

V.5.a.1 Étude de l'agent structurant C6

Dans un domaine de gel restreint, inscrit dans le plan de criblage défini, le composé C6 a historiquement permis d'obtenir une zéolithe de type structural **EMT**.³²⁻³³ La **Figure 18** présente les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées en présence du composé C6.

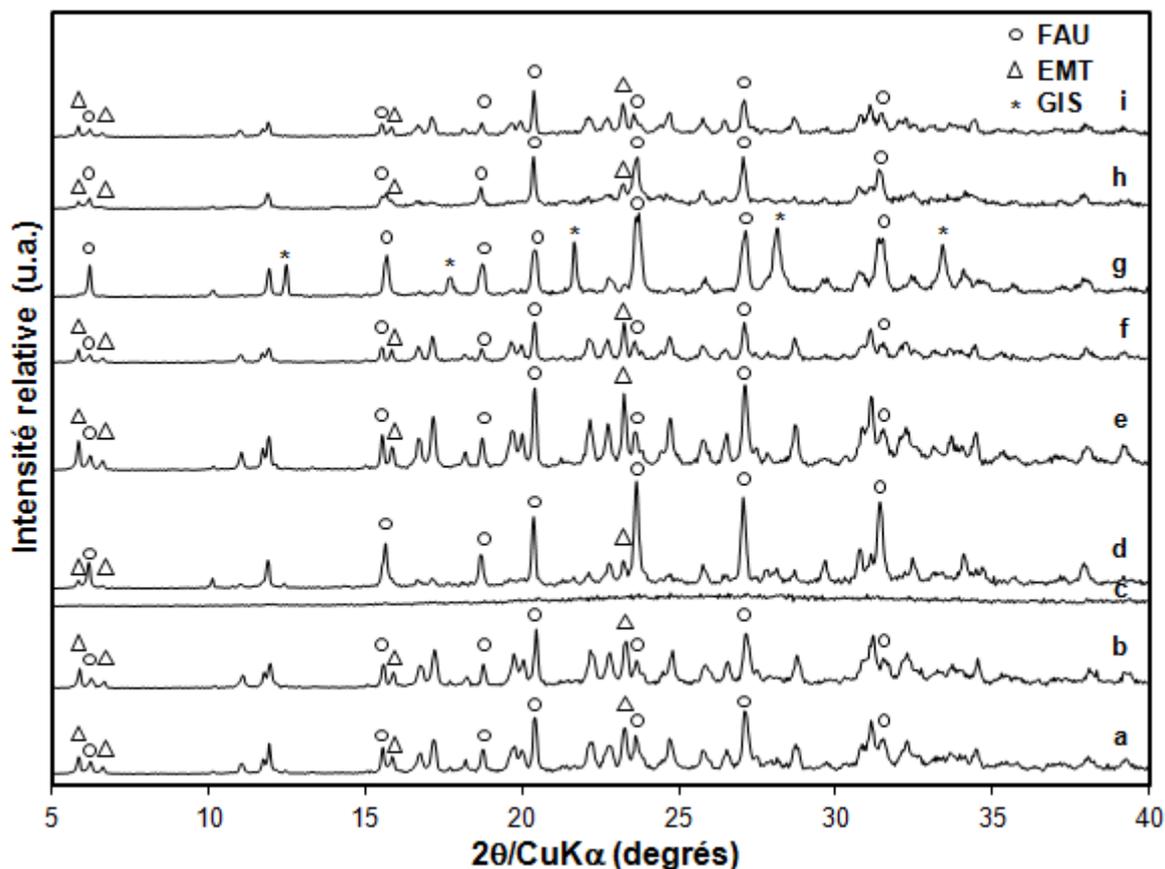


Fig.18: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ C6}$ pour $x=2,1 ; y=100$ (a), $x=2,1 ; y=140$ (b), $x=2,1 ; y=180$ (c), $x=2,4 ; y=100$ (d), $x=2,4 ; y=140$ (e), $x=2,4 ; y=180$ (f), $x=2,7 ; y=100$ (g), $x=2,7 ; y=140$ (h) et $x=2,7 ; y=180$ (i). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

À un rapport H_2O/Na_2O intermédiaire, compris entre 58 et 75, une phase **EMT** présentant un fort taux de cristallisation ainsi qu'une contribution négligeable de la phase **GIS** au matériau final est obtenue. Une composition de gel optimale est déterminée au centre du plan de criblage ($x=2,4$; $y=140$). Les rapports molaires H_2O/Na_2O inférieurs à 58 favorisent la formation d'un mélange des phases **EMT** et **FAU** et, au rapport molaire H_2O/Na_2O le plus faible étudié ($x=2,7$; $y=100$, $H_2O/Na_2O=37$), la phase **EMT** disparaît au profit d'un mélange des phases **GIS** et **FAU** (**Fig 18.g**). À l'inverse, le rapport molaire H_2O/Na_2O le plus élevé n'est propice à la cristallisation d'aucune phase cristalline ($x=2,1$; $y=180$, $H_2O/Na_2O=86$), dû à la faible concentration en agent minéralisateur rendant l'hydrogel peu réactif (**Fig 18.c**).

V.5.a.2 Étude du composé AC6

Le dérivé azoté du composé C6, noté AC6, a également été évalué dans l'ensemble du plan de criblage. Les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées sont présentés sur la **Figure 19**.

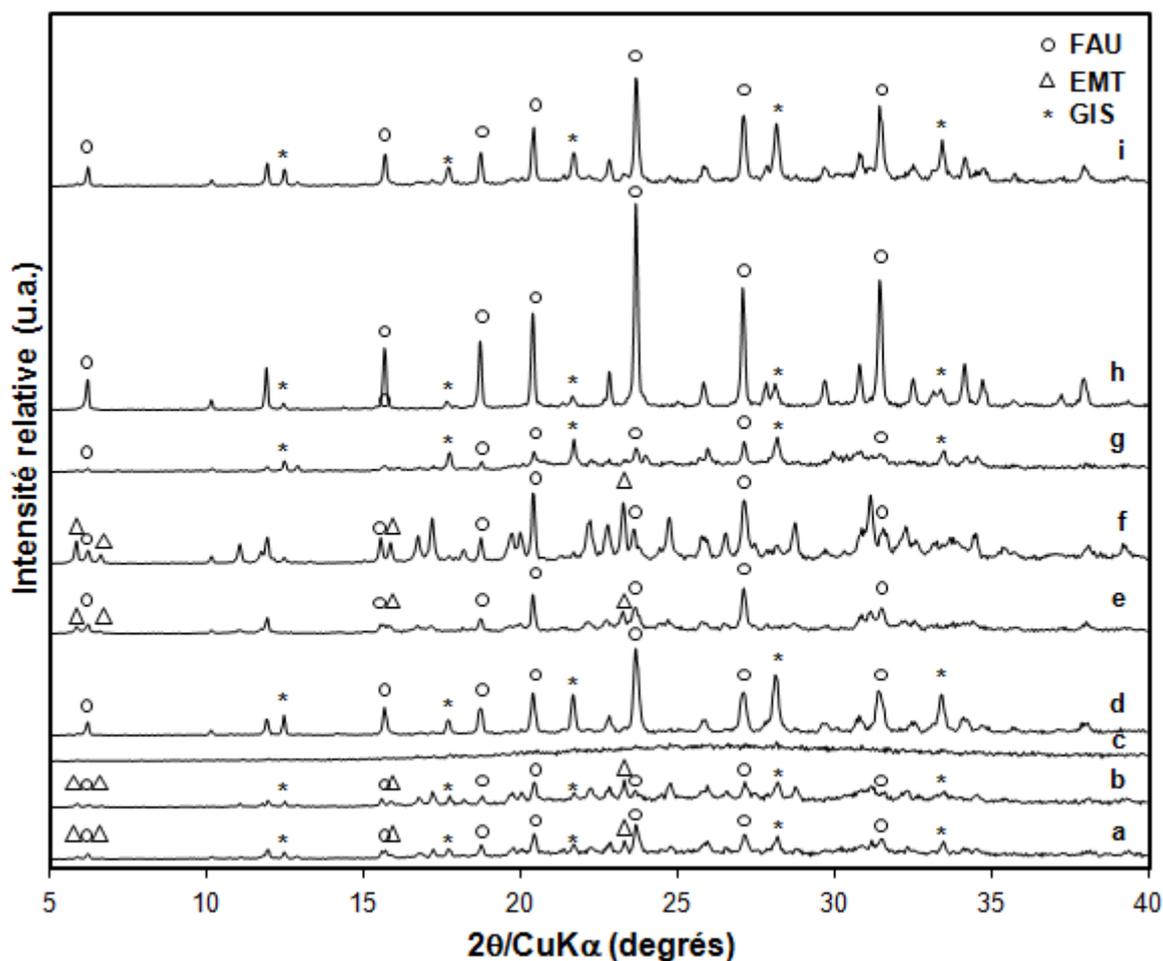


Fig.19: Diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées après 15 jours à $110^\circ C$ à partir d'un gel de composition molaire $10 SiO_2:1 Al_2O_3:x Na_2O:y H_2O:1 AC6$ pour $x=2,1$; $y=100$ (a), $x=2,1$; $y=140$ (b), $x=2,1$; $y=180$ (c), $x=2,4$; $y=100$ (d), $x=2,4$; $y=140$ (e), $x=2,4$; $y=180$ (f), $x=2,7$; $y=100$ (g), $x=2,7$; $y=140$ (h) et $x=2,7$; $y=180$ (i). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Dans un domaine de compositions de gels très restreint ($x=2,4$; $y=140$ et $x=2,4$; $y=180$), le composé AC6 favorise la cristallisation de la phase **EMT** (Fig 19.e-f). Parmi ces deux compositions de gel, une seule ($x=2,4$; $y=180$) présente un fort taux de cristallisation ainsi qu'une contribution négligeable des phases **GIS** et **FAU**. Ces deux phases sont observées pour la majorité des compositions de gels étudiées. À la manière du composé AC5, ce résultat semble provenir de la géométrie des réacteurs favorable à la co-cristallisation de la phase **GIS** ainsi que d'un potentiel de structuration moins favorable du composé AC6 envers la structure **EMT**. À la suite de la complexation des cations sodium, le composé AC6 adopte préférentiellement une conformation incurvée au lieu de la conformation planaire du composé analogue C6.^{19-21,34} Cette modification de géométrie semble favoriser la cristallisation d'une phase **FAU** au détriment de la phase **EMT** pour les rapports molaires H_2O/Na_2O les plus faibles.

V.5.a.3 Utilisation du composé AC6-4

La synthèse organique du dernier des composés de type ACn-m, noté AC6-4, a permis d'obtenir une masse suffisante pour explorer tout le domaine de compositions de gels défini selon le plan de criblage. Les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la **Figure 20**.

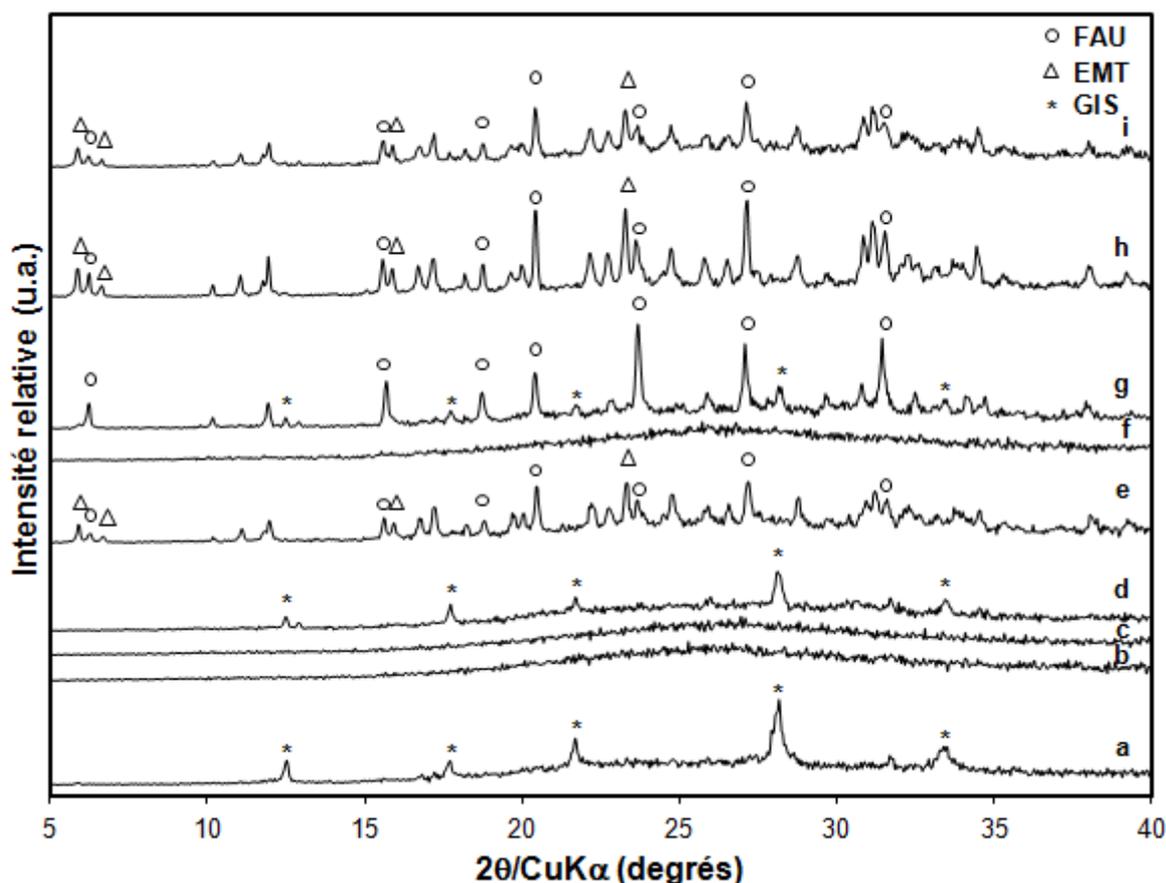


Fig.20: Diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 SiO_2:1 Al_2O_3:x Na_2O:y H_2O:0,6 AC6-4$ pour $x=2,1$; $y=100$ (a), $x=2,1$; $y=140$ (b), $x=2,1$; $y=180$ (c), $x=2,4$; $y=100$ (d), $x=2,4$; $y=140$ (e), $x=2,4$; $y=180$ (f), $x=2,7$; $y=100$ (g), $x=2,7$; $y=140$ (h) et $x=2,7$; $y=180$ (i). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Dans un domaine de teneurs en soude et en eau intermédiaires, une phase cristalline **EMT** est obtenue pure ($x=2,4$; $y=140$ et $x=2,7$; $y=180$) (**Fig 20.e,i**) ou en mélange avec une phase **FAU** ($x=2,7$; $y=140$) (**Fig 20.h**). Parallèlement aux observations réalisées en présence du composé **C6**, les rapports H_2O/Na_2O les plus élevés entraînent l'obtention de matière amorphe ($x=2,1$; $y=140$, $x=2,1$; $y=180$ et $x=2,4$; $y=180$), et une phase cristalline **GIS** apparaît très préférentiellement aux faibles rapports H_2O/Na_2O ($x=2,1$; $y=100$ et $x=2,4$; $y=100$). Le large domaine de teneurs en soude et en eau menant à l'obtention de matière amorphe indique que le composé **AC6-4** semble diminuer la réactivité de l'hydrogel.

Conformément aux observations réalisées dans le cadre du composé **AC5-4**, le composé **AC6-4** permet d'obtenir une meilleure sélectivité envers la phase cristalline **EMT**, par rapport à son précurseur (**AC6**). La présence d'une chaîne alkyle à 4 atomes de carbone entre les deux motifs **AC6** semble ainsi avoir une contribution positive, en rigidifiant l'ensemble selon une conformation planaire. Ceci conforte les prédictions réalisées par modélisation moléculaire.

V.5.a.4 Sélection des meilleurs échantillons

Un diagramme de phases, présenté sur la **Figure 21**, est établi à la suite de ces résultats. Dans le cas où l'intensité du pic de diffraction principal de la phase **GIS**, situé à un angle de réflexion $2\theta = 28,1^\circ$, est inférieure à 10 % de l'intensité du pic de diffraction principal de la phase **EMT**, situé à $2\theta = 23,1^\circ$, sa contribution au matériau formé est considérée comme négligeable. Il en est de même pour la phase **FAU** lorsque le coefficient α , caractérisant le rapport des phases **FAU/EMT**, est inférieur à 0,1.

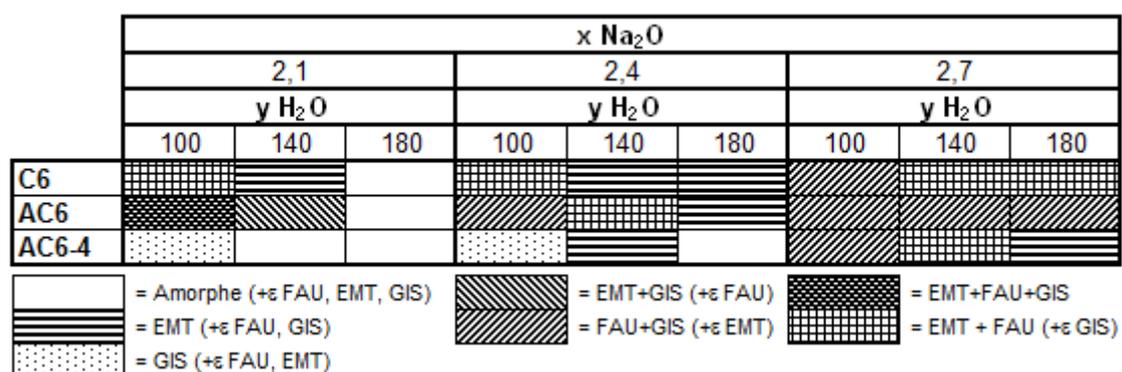


Fig.21: Diagramme de phases obtenu à la suite de l'exploration d'un gel de composition molaire $10 SiO_2:1 Al_2O_3:x Na_2O:y H_2O:z CO$ ($z=1$ lorsque $CO=C6$ ou $AC6$ et $0,6$ lorsque $CO=AC6-4$). Les synthèses ont été réalisées à $110^\circ C$ pendant 15 jours

De manière générale, en présence d'un des composés utilisés et conformément aux observations réalisées au cours de la partie V.4.a.5, une faible teneur en soude et une forte teneur en eau (rapport H_2O/Na_2O élevé) mène à l'obtention d'un matériau amorphe ou de faible taux de cristallisation après 15 jours à $110^\circ C$. Un domaine de composition de gels restreint permet la cristallisation de la zéolithe EMC-2 (**EMT**) en présence des composés

AC6 et AC6-4. Les teneurs molaires en soude et en eau sont alors respectivement comprises entre 2,4 et 2,7 et entre 140 et 180. Au-delà de ces teneurs molaires, la phase **GIS** non désirée cristallise.

La zéolithe EMC-2 présentant le taux de cristallisation et la pureté les plus élevés a été retenue pour chaque composé organique introduit dans le milieu réactionnel. La **Figure 22** présente une superposition de leurs diagrammes de diffraction de rayons X respectifs. Le taux de cristallisation relatif des échantillons est défini comme le rapport de la somme des intensités des pics d'un matériau diffractés par les familles de plans (210), (204), (220) et (313) sur la somme des intensités de ces mêmes pics de diffraction appartenant à la zéolithe EMC-2 la mieux cristallisée obtenue à partir du composé C6 ($x=2,4$; $y=140$). Les taux de cristallisation relatifs des matériaux synthétisés en présence des composés AC6 ($x=2,4$; $y=180$) et AC6-4 ($x=2,4$; $y=140$) sont respectivement de 95% et de 50%. Ainsi, sous des conditions de synthèse strictement identiques, le composé AC6-4 implique un taux de cristallisation du matériau moitié moindre. Ceci peut s'expliquer par un encombrement stérique défavorable de ces composés au sein des hypocages de la structure **EMT**.

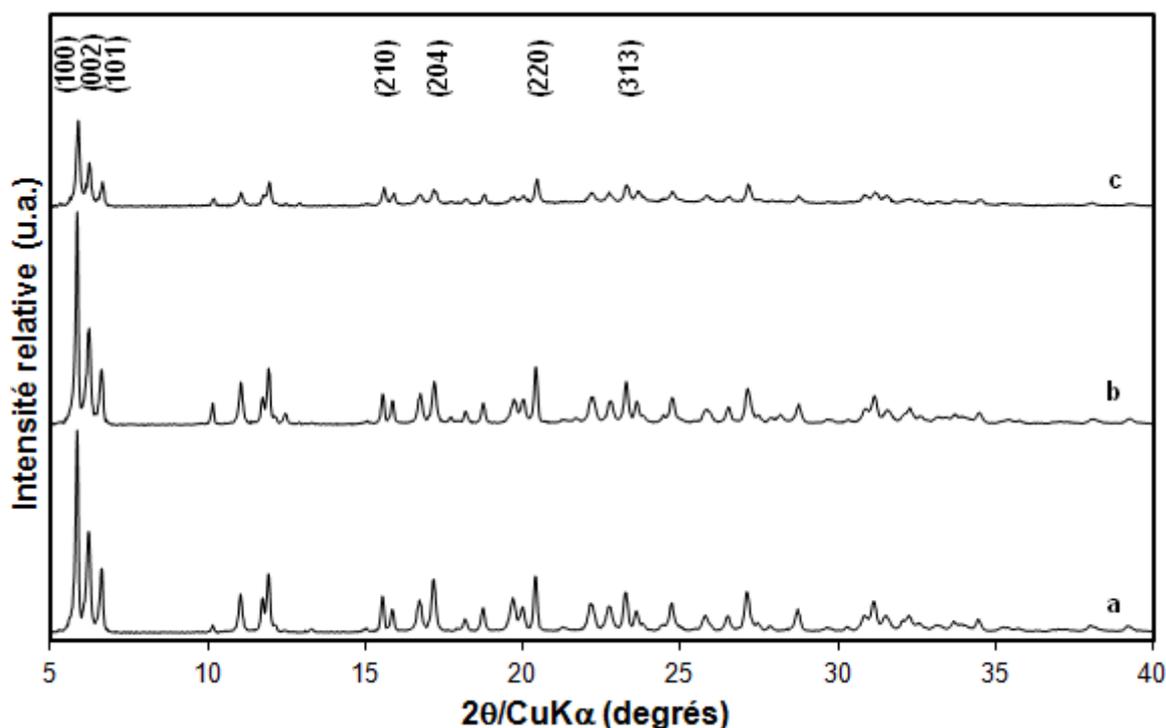


Fig.22: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes de type structural **EMT** synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : z \text{ CO}$ en présence du composé C6 ($x=2,4$; $y=140$; $z=1$) (a), AC6 ($x=2,4$; $y=180$; $z=1$) (b) et AC6-4 ($x=2,4$; $y=140$; $z=0,6$) (c). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

À la manière des zéolithes EMC-1 précédemment obtenues, ces échantillons ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique détaillée. Ils seront notés par la suite Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4. La composition de leur milieu réactionnel ainsi que leur taux de cristallisation sont résumés dans le **Tableau 7**.

Tab.7: Taux de cristallisation des zéolithes de type structural **EMT** synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : z \text{ CO}$

Zéolithe	x Na ₂ O	y H ₂ O	z CO	Taux de cristallisation (%)
Z-C6	2,4	140	1,0	100
Z-AC6	2,4	180	1,0	95
Z-AC6-4	2,4	140	0,6	50

V.5.b Caractérisations complémentaires

V.5.b.1 Distribution de taille des cristaux et morphologie

La technique de MEB a été utilisée afin d'explorer la morphologie et la distribution de la taille des cristaux obtenus en présence des différents composés organiques. Les images de MEB sont présentées sur la **Figure 23**. Pour chaque matériau, une morphologie de type plaquette hexagonale est observée. Cette morphologie est typique de la zéolithe EMC-2. Les arêtes des cristaux, nettes et régulières dans le cas des zéolithes Z-C6 et Z-AC6, apparaissent moins marquées dans le cas de Z-AC6-4. En outre, ces derniers semblent de dimensions différentes.

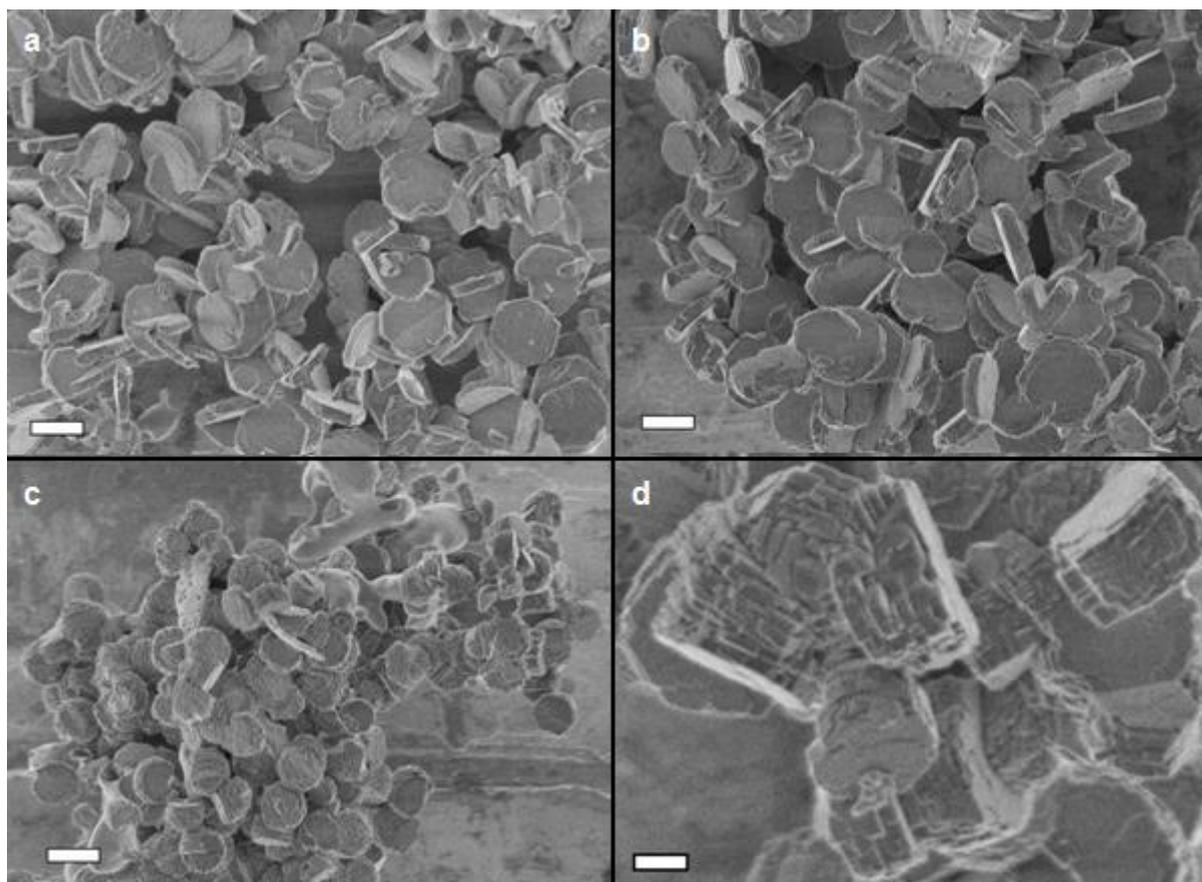


Fig.23: Clichés de MEB des zéolithes Z-C6 (a), Z-AC6 (b) et Z-AC6-4 (c-d) de type structural **EMT**. Les échelles représentent 2 µm (a-c) et 500 nm (d).

Une étude de l'étendue de la distribution des longueurs et des épaisseurs de ces cristaux plaquettaires a été réalisée sur une population de 100 cristaux par l'analyse d'images de MEB. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 8**.

Tab.8: Étendues de la distribution de la longueur et de l'épaisseur et tailles moyennes respectives d'une population de 100 cristaux de zéolithes de type structural **EMT** synthétisées en présence des différents composés organiques, évaluées par MEB

Zéolithe	Etendue de la distribution de la longueur des cristaux (μm)	Moyenne (μm)	Etendue de la distribution de l'épaisseur des cristaux (μm)	Moyenne (μm)
Z-C6	1,7-3,1	2,48	0,3-0,6	0,45
Z-AC6	1,7-3,4	2,60	0,4-0,9	0,62
Z-AC6-4	1,0-1,8	1,48	0,6-1,1	0,80

À la manière des composés C5 et AC5 précédemment utilisés, le composé AC6 entraîne à la fois une augmentation de la longueur et de l'épaisseur des cristaux obtenus comparativement au composé C6. Le composé AC6-4 semble impliquer, quant à lui, un mécanisme de croissance sensiblement différent. Ainsi, une réduction de 40% de la longueur des plaquettes, accompagnée d'une augmentation de 80% de leur épaisseur, est observée en sa présence. Une superposition de feuillets d'une épaisseur comprise entre 100 et 150 nm peut également être observée (**Fig 23.d**).

V.5.b.2 Composition chimique

La stabilité du composé AC6-4 sous les conditions hydrothermales appliquées a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire du proton en milieu liquide, après une dissolution au préalable de la zéolithe Z-AC6-4 dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. La **Figure 24** présente le spectre du composé AC6-4 après son occlusion dans la porosité de la zéolithe Z-AC6-4. Les intégrations des pics caractéristiques des protons situés en α et en β des éléments azotés, de déplacements chimiques respectifs 2,42 et 1,35 ppm, sont similaires au composé initial. Ceci indique que l'intégrité de l'espaceur a été préservée.

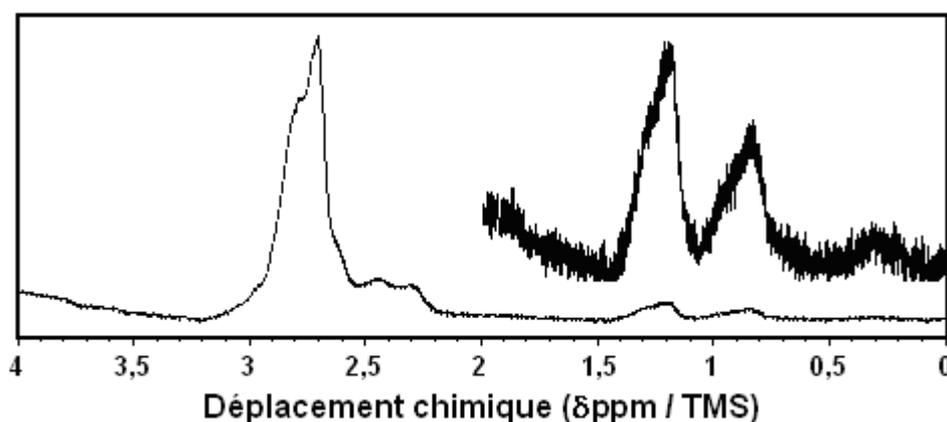


Fig.24: Spectre $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$ du composé AC6-4 après son occlusion dans la porosité de la zéolithe Z-AC6-4. Un agrandissement du spectre (b) entre 0 et 2 $\delta\text{ppm/TMS}$ est présenté

Tout comme pour les composés AC5-4 AC5-5, le bruit de fond du spectre ne permet pas la quantification précise des composés occlus au sein de la porosité de la zéolithe. Cependant, cette quantification a été réalisée par analyses thermogravimétriques pour les zéolithes Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4. Les courbes ATG sont présentées sur la **Figure 25**. Une première perte de masse, située entre 50 et 200°C, correspond au départ de l'eau adsorbée au sein du matériau. Cette perte massique est comprise entre 9 et 11%. Il convient de noter que la teneur en eau de la zéolithe EMC-2 est inférieure à celle de la zéolithe EMC-1. Au-delà, la perte de masse observée correspond majoritairement à la décomposition thermique de la matière organique occluse dans la zéolithe, phénomène exothermique en ATD. Par analogie avec le composé C5, la décomposition thermique complète du composé C6 est obtenue en-deçà de 400°C. Cette décomposition soudaine est typique des éther-couronnes. Néanmoins, une décomposition plus lente est observée dans le cas des deux autres dérivés azotés, et une température de près de 650°C est nécessaire afin de parvenir à leur décomposition complète.

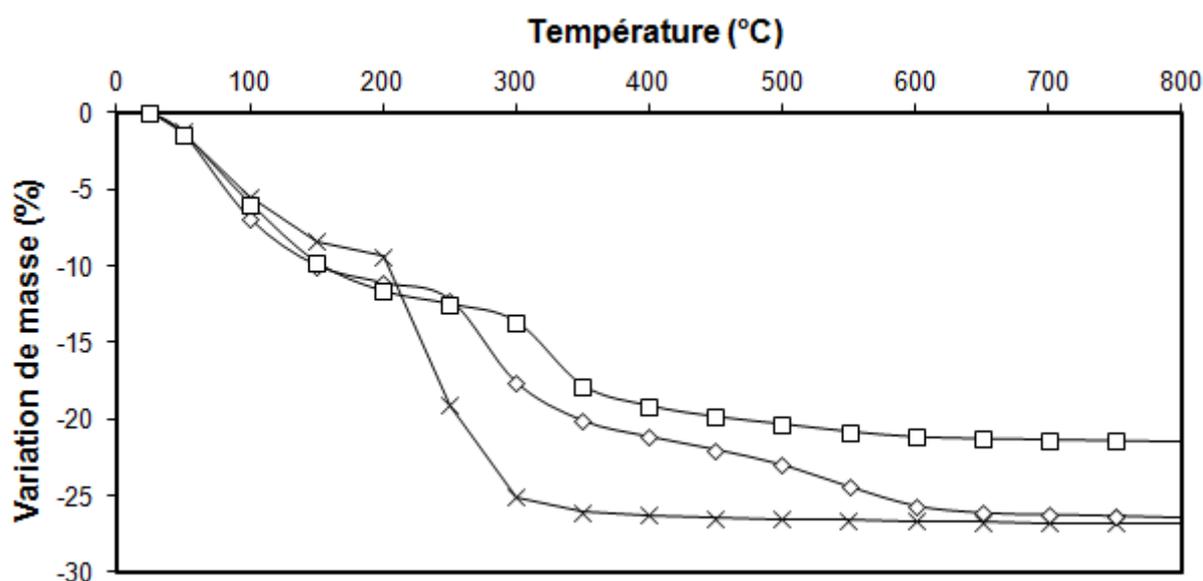


Fig.25: Courbes ATG des zéolithes non-calcinées Z-C6 (croix), Z-AC6 (losange) et Z-AC6-4 (carré) de type structural **EMT**

Les résultats sont reportés dans le **Tableau 9**. La pureté de la phase **EMT** peut être définie comme le rapport du nombre de composés par maille d'**EMT** déterminé expérimentalement sur le nombre théorique de composés organiques par maille d'**EMT**. Il est attendu de trouver 4 composés organiques par maille d'**EMT** parfaitement cristallisée (ou 2, dans le cas du composé AC6-4). Cependant, la faible stabilité thermique du composé C6 entraîne le début de sa décomposition avant que toute l'eau contenue dans le matériau ne soit désorbée. De ce fait, il n'est pas possible d'attribuer de manière précise une perte de masse relative à la matière organique. Pour les deux autres composés organiques, une excellente corrélation est observée entre la pureté de la phase **EMT** déterminée par cette technique (**Tab 9**) et le taux de cristallisation déterminé par DRX (**Tab 7**). Ces analyses confirment ainsi que la zéolithe Z-AC6-4 renferme un matériau cristallin structuré par le composé AC6-4 ainsi que de la matière amorphe, en des proportions similaires.

Tab.9: Comparaison des pertes de masse relevées en ATG et des pertes de masse théoriques et détermination de la pureté des zéolithes Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4 de type structural **EMT**

Zéolithe	Z-C6	Z-AC6	Z-AC6-4
Nombre théorique de composés organiques par maille d'EMT	4	4	2
Masse molaire des composés (g/mol)	264	263	580
Perte de masse théorique anhydre (%)⁽¹⁾	14,5	14,5	15,7
Perte de masse observée (%)⁽²⁾	(17,4)	14,1	8,9
Nombre expérimental de composés organiques par maille d'EMT	(4,8)	3,9	1,1
Pureté de la phase EMT (%)	100	98	55

⁽¹⁾ Les pertes de masse théoriques ont été déterminées à partir d'une maille de zéolithe EMC-2 de composition chimique $[Na_{20}Al_{20}Si_{76}O_{192}]$ et de masse molaire $M_{EMC-2} = 6223$ g/mol

⁽²⁾ La décomposition thermique de la matière organique a lieu dans le domaine de température compris entre 200 et 700°C

Contrairement à la zéolithe Y (**FAU**), aucune loi empirique ne permet de relier directement les paramètres de maille d'une zéolithe de type structural (**EMT**) à son rapport Si/Al de charpente. Cependant, une bonne approximation peut être obtenue en définissant au préalable un paramètre de maille équivalent a_0 . La détermination de ce paramètre théorique a été expliquée au cours du chapitre II.3.a.6. Ce paramètre permet alors d'évaluer le rapport molaire Si/Al de la phase **EMT** en suivant les relations linéaires de Breck et Flanigen et de Fichtner-Schmittler *et al.*

Le **Tableau 10** présente les rapports molaires Si/Al des différentes zéolithes, déterminés à partir des deux relations linéaires. La zéolithe Z-C6 a également été analysée par fluorescence X. Un rapport molaire Si/Al de 3,10 est obtenu, indiquant ainsi que la relation linéaire de Breck et Flanigen semble plus appropriée dans ce domaine de rapports Si/Al et pour le type structural **EMT**. Dans des conditions de synthèse strictement identiques, le composé AC6-4 permet d'obtenir un rapport Si/Al plus élevé. Néanmoins, ce rapport molaire Si/Al reste inclus dans l'intervalle des zéolithes EMC-2 obtenue en présence du composé C6, typiquement compris entre 3 et 5.^{32,33}

Tab.10: Détermination des rapports molaires Si/Al des zéolithes Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4 de type structural **EMT**

Zéolithe	a (=b) (Å)	c (Å)	a_0 (Å)	Si/Al Fichtner-Schmittler <i>et al.</i>	Si/Al Breck et Flanigen
Z-C6	17,38	28,47	24,61	3,6	3,0
Z-AC6	17,39	28,24	24,54	4,5	3,7
Z-AC6-4	17,34	28,32	24,53	4,8	4,0

V.5.b.3 Caractéristiques texturales

Après calcination, ces mêmes matériaux sont analysés en physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption-désorption sont représentées, sur la **Figure 26**. Ces matériaux sont caractérisés par une isotherme d'adsorption de type I ainsi qu'une faible hystérèse H4. Il s'agit donc de matériaux majoritairement microporeux.

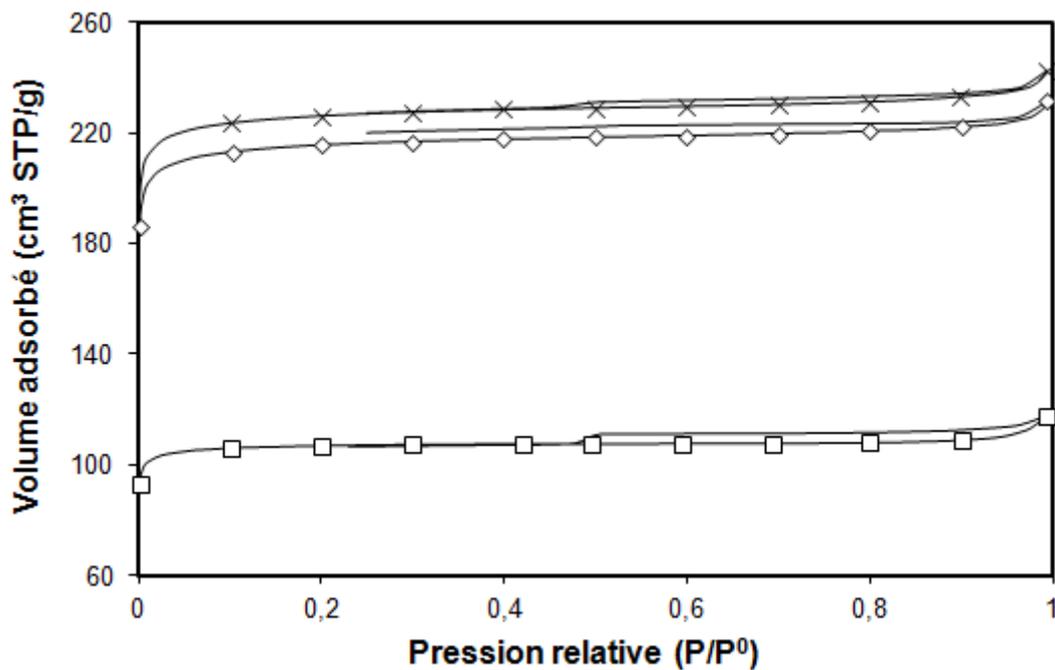


Fig.26: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des zéolithes calcinées Z-C6 (croix), Z-AC6 (losange) et Z-AC6-4 (carré) de type structural **EMT**

Le **Tableau 11** présente les caractéristiques texturales des matériaux, déterminées à partir de la branche d'adsorption. Des propriétés poreuses très similaires sont observées entre les zéolithes Z-C6 et Z-AC6, comparables aux données de la littérature.^{23,32} Celles-ci sont, en revanche, nettement inférieures dans le cas de Z-AC6-4. La pureté de la phase **EMT** peut être évaluée approximativement par la simple comparaison de son volume microporeux à celui de la zéolithe Z-C6. Cette hypothèse n'est valable que dans le cas où seule la phase **EMT** démontre une microporosité au sein du matériau considéré. Ainsi, une pureté relative de près de 50% est déduite, corroborant les résultats obtenus en DRX et ATG.

Tab.11: Caractéristiques texturales des zéolithes calcinées Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4 de type structural **EMT**

Zéolithe	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
Z-C6	822	51	0,33
Z-AC6	781	55	0,31
Z-AC6-4	433	17	0,16

La surface spécifique est évaluée à partir de la branche d'adsorption, à une pression relative P/P^0 comprise entre 0,1 et 0,3. Le volume microporeux et la surface externe sont déterminés par la méthode "t-plot"

L'ensemble de ces caractérisations confirme que les différentes zéolithes synthétisées sont des zéolithes EMC-2, de type structural **EMT**. Bien qu'il mène à une zéolithe dont le taux de cristallisation n'est que de 50% au bout de 15 jours, le composé AC6-4 défini par modélisation moléculaire peut être considéré comme un agent structurant spécifique de cette zéolithe.

V.5 Conclusion

Par modélisation moléculaire, une simple approche basée sur l'encombrement stérique a permis de concevoir un nouveau composé de type di(1-aza-18-éther-couronne-6), les deux motifs AC6 étant reliés par un espaceur à 4 atomes de carbone, favorable à l'obtention d'une phase **EMT**. Ce composé, noté AC6-4, a permis d'obtenir une phase **EMT** unique dans un domaine de gel très restreint en suivant un plan de criblage expérimental dont les paramètres sont les teneurs en eau et en soude. Le taux de cristallisation de ce matériau après 15 jours est néanmoins deux fois inférieur à celui d'une zéolithe EMC-2 typiquement structurée par le composé C6. Il est avancé que le composé AC6-4 provoque un encombrement stérique ralentissant la cinétique de cristallisation de la zéolithe.

Les caractérisations complémentaires mettent en évidence que ces matériaux sont composés de cristaux de morphologie de type plaquette hexagonale, correspondant à une phase cristalline **EMT**. Le composé AC6-4 provoque une augmentation de l'épaisseur des plaquettes observées de 80%, ainsi qu'une réduction de 40% de leur longueur. Ce dernier est préservé de manière intacte au cours de la synthèse sous les conditions hydrothermales appliquées. Le rapport molaire Si/Al des différents matériaux est compris entre 3 et 5. Dans des conditions de synthèse identiques, la présence du composé AC6-4 induit un rapport Si/Al plus important par rapport au composé C6. Cependant, il reste inclus dans l'intervalle de valeurs classiquement observées pour la zéolithe EMC-2 obtenue en présence du composé C6. Les caractéristiques texturales observées correspondent à un mélange de zéolithe EMC-2 et de matière amorphe dans des proportions similaires.

V.6 Synthèse en présence de composés bifonctionnels

Les deux parties expérimentales précédentes ont permis de mettre en avant qu'il était possible d'obtenir des phases **FAU** et **EMT** pures à partir de composés de type di(aza-éther-couronnes) en fonction de la composition de gel de départ utilisée. Conformément aux résultats de modélisation moléculaire, cette dernière partie expérimentale s'est attachée à utiliser divers composés bifonctionnels, représentés sur la **Figure 27**, dans le but de procéder au contrôle simultané de la structure et de la taille des cristaux formés. Les deux aza-éther-couronnes, AC5 et AC6, ainsi que le composé de type di(aza-éther-couronne) AC5-4 ont été choisis afin de constituer la fonction structurante de ces composés bifonctionnels. La fonction inhibitrice de croissance est assurée par la présence d'une chaîne alkyle hydrophobe à 22 atomes de carbone. Sa balance hydrophile/hydrophobe semble favorable à un mécanisme de formation passant par la micellisation initiale des composés bifonctionnels.

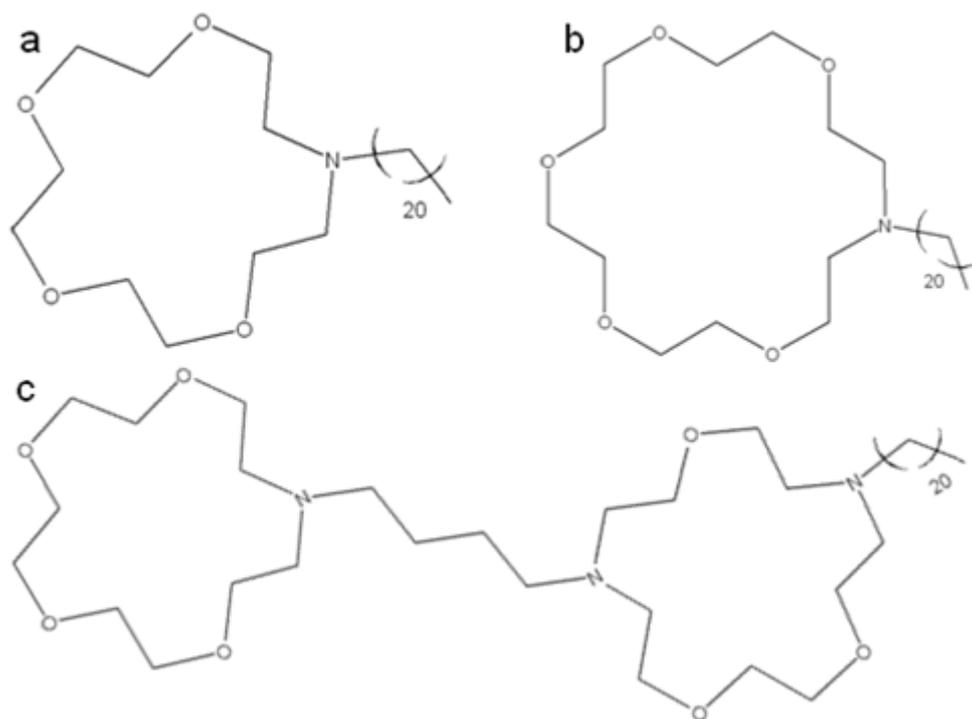


Fig.27: Représentation schématique des composés C_{22} -AC5 (a), C_{22} -AC6 (b) et C_{22} -AC'5-4 (c)

V.6.a Étude du composé bifonctionnel C_{22} -AC5

Le composé bifonctionnel C_{22} -AC5 a été ajouté à la composition de gel de départ de la zéolithe Z-AC5 ($x=2,4$; $y=140$), ainsi qu'aux extrêmes du plan de criblage. Les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées sont présentés sur la **Figure 28**.

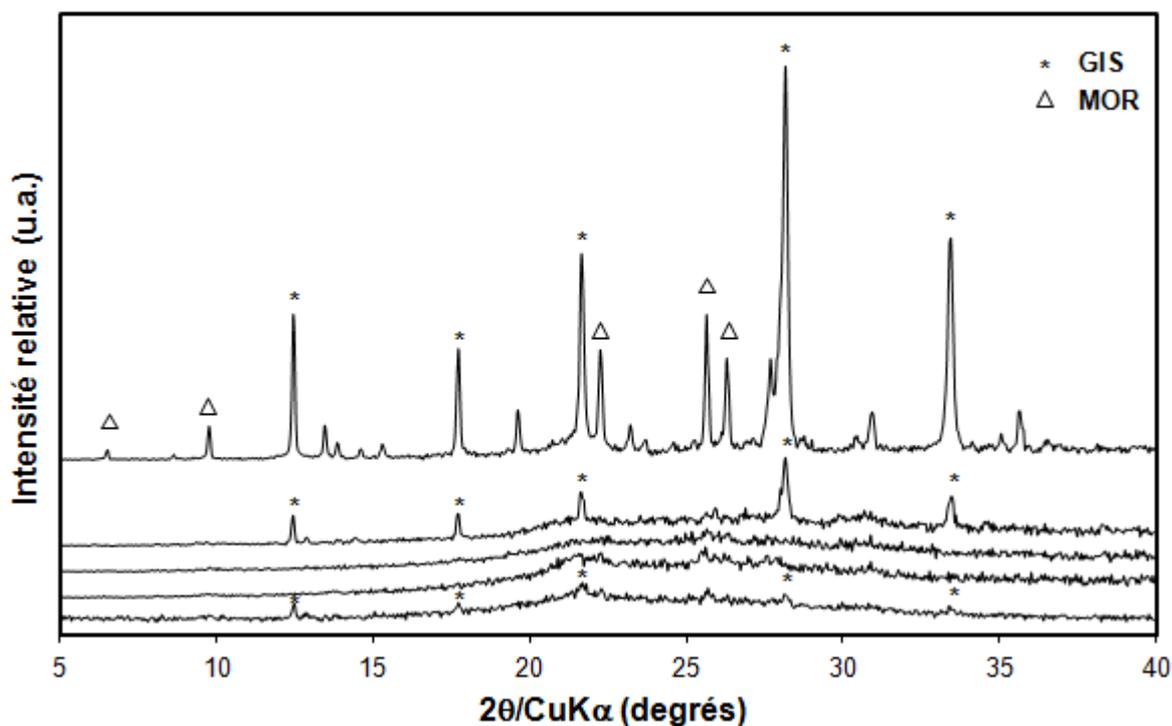


Fig.28: Diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : 0,8 \text{ C}_{22}\text{-AC5}$ pour $x=2,1$; $y=100$ (a), $x=2,1$; $y=180$ (b), $x=2,4$; $y=140$ (c), $x=2,7$; $y=100$ (d) et $x=2,7$; $y=180$ (e). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Contrairement au composé AC5 seul, le composé bifonctionnel correspondant ne mène pas à l'obtention d'une phase cristalline **FAU** dans le domaine de compositions de gels considéré. La formation de la phase **GIS** est attribuée aux conditions de synthèse utilisées avec l'outil EHD, parallèlement aux observations menées en présence des autres composés organiques. Une phase **MOR** cristallise également aux plus hautes teneurs en soude et en eau ($x=2,7$; $y=180$) (**Fig 28.e**). Sa formation nécessite normalement d'atteindre des températures supérieures à 150°C dans ces compositions de gels de départ.³²⁻³³ Ainsi, un effet structurant du composé C₂₂-AC5 est envisagé. Sa présence au sein du matériau formé pourrait confirmer cet effet.

La charpente inorganique du matériau ($x=2,7$; $y=180$) est dissoute dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Le spectre RMN₍₁₎ ¹H est présenté sur la **Figure 29**. Le composé C₂₂-AC5 est caractérisé principalement par deux singulets apparaissant à 1,21 et 2,72 ppm, correspondants respectivement aux protons de la chaîne à 22 atomes de carbone et aux protons de l'éther-couronne. Ici, deux larges pics apparaissent à 0,88 et 3,35 ppm. Ces pics, bien que non attribués, ne correspondent ni au composé C₂₂-AC5 ni au produit de dégradation envisagé, composé du 1-aza-15-éther-couronne-5 (AC5) et du docosanal (C₂₂=O). Ainsi, le composé C₂₂-AC5 ne semble pas diriger la formation de la phase **MOR**.

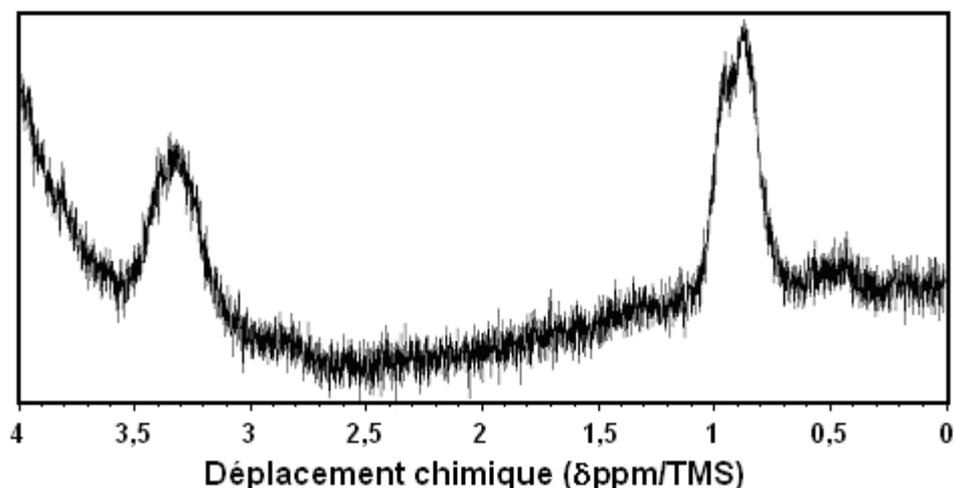


Fig.29: Spectre RMN₍₁₎ ¹H du matériau dissout synthétisé à partir d'un gel de composition molaire 10 SiO₂:1 Al₂O₃:2,7 Na₂O :180 H₂O:0,8 C₂₂-AC5 après 15 jours à 110°C

V.6.b Étude du composé bifonctionnel C₂₂-AC6

Le composé bifonctionnel dont la fonction structurante est dérivée du composé AC6, noté C₂₂-AC6, a également été évalué dans un domaine de composition de gels favorables à la cristallisation de la phase **EMT**. Les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées sont présentés sur la **Figure 30**. Dans le domaine de compositions de gels considéré, le composé bifonctionnel C₂₂-AC6 ne favorise pas la cristallisation d'une phase **EMT** ou **FAU**. Par contre, en plus de la phase cristalline **GIS**, il est possible d'observer la formation d'une phase **CHA** aux rapports molaires H₂O/Na₂O inférieurs à 60. Tout comme la phase **MOR**

précédemment obtenue, la formation de cette phase est peu courante dans ces conditions de synthèse.

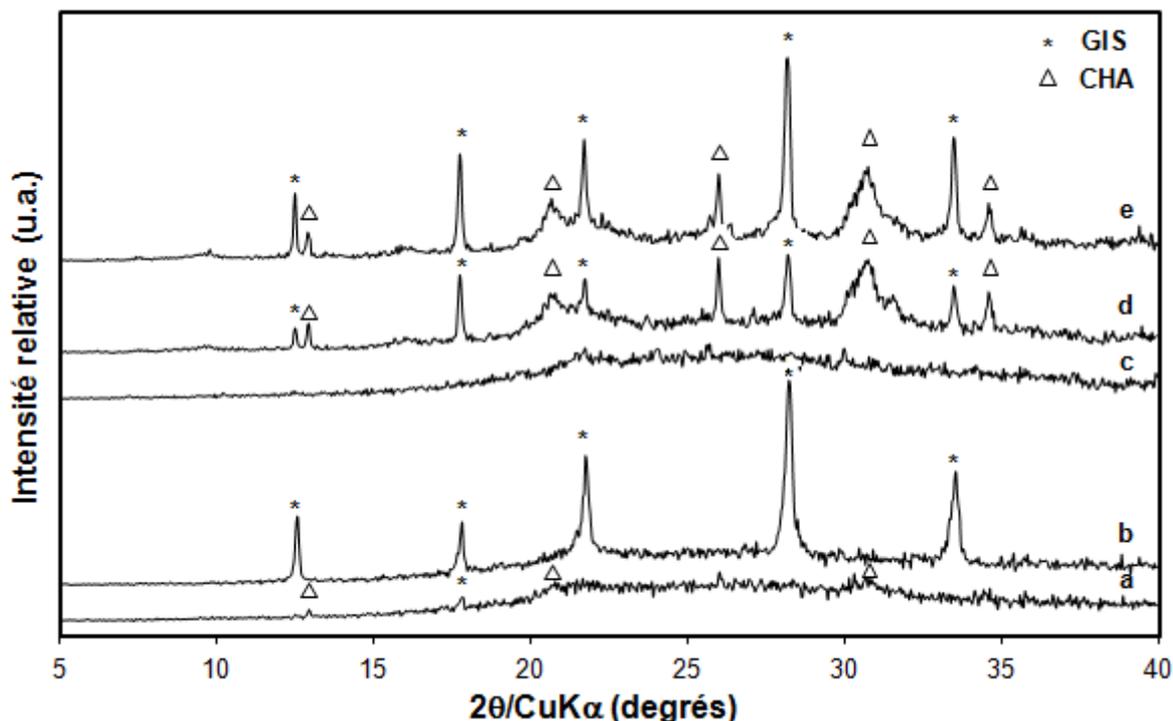


Fig.30: Diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:0,8 \text{ C}_{22}\text{-AC6}$ pour $x = 2,1$; $y = 100$ (a), $x = 2,1$; $y = 140$ (b), $x = 2,1$; $y = 180$ (c), $x = 2,4$; $y = 140$ (d) et $x = 2,4$; $y = 180$ (e). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

La charpente inorganique du matériau obtenu à des teneurs molaires en eau et en soude respectivement égales à 140 et 2,4 est dissoute dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, afin de déterminer si cette phase cristalline est le résultat d'un effet structurant du composé bifonctionnel C₂₂-AC6. Le spectre RMN₍₁₎¹H est présenté sur la **Figure 31**.

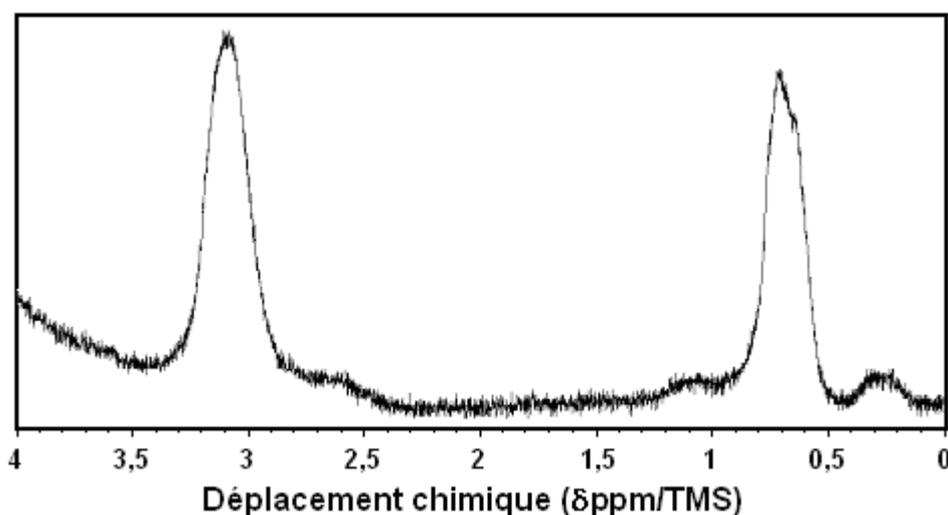


Fig.31: Spectre RMN₍₁₎¹H matériau dissous synthétisé à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:140 \text{ H}_2\text{O}:0,8 \text{ C}_{22}\text{-AC5}$ après 15 jours à 110°C

Tout comme le composé C₂₂-AC5, le composé C₂₂-AC6 est caractérisé principalement par deux singulets apparaissant à 1,21 et 2,72 ppm, correspondant respectivement aux protons de la chaîne à 22 atomes de carbone et aux protons de l'éther couronne. Cependant, deux larges pics sont observés à 0,72 et 3,07 ppm. Ces massifs, comparables à ceux obtenus dans le cas du composé C₂₂-AC5, ne semblent pas correspondre au composé C₂₂-AC6 ni au produit de dégradation composé du 1-aza-18-éther-couronne-6 (AC6) et du docosanal (C₂₂=O). Ainsi, le composé C₂₂-AC6 ne semble pas diriger la formation de la phase **CHA**.

V.6.c Étude du composé bifonctionnel C₂₂-AC'5-4

L'utilisation de composés bifonctionnels mono(éther-couronne), notés C₂₂-AC5 et C₂₂-AC6, n'a pas permis de favoriser la cristallisation des phases **FAU** ou **EMT**. Au cours du chapitre précédent, il a été montré que des composés bifonctionnels incluant un (C₂₂-N(C₃)₃) et C₂₂-N(C₃)₂C₆) et deux (C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂C₆) motifs structurants dirigeaient la formation d'un matériau final très similaire, à savoir des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Cependant, les mécanismes réactionnels mis en jeu étaient différents : ainsi, une phase cristalline lamellaire intermédiaire, de la magadiite, était formée en présence des composés bifonctionnels monoazotés, alors que les composés bifonctionnels diazotés favorisaient la formation d'une phase amorphe de structure hexagonale. Par analogie, nous avons supposé qu'une fonction structurante comportant deux motifs aza-éther-couronne serait susceptible de favoriser la cristallisation d'une phase cristalline **FAU** pure.

Des trois composés de type AC_n-m conçus par modélisation moléculaire, seul le composé AC5-4 a permis d'obtenir une zéolithe EMC-1 (**FAU**) parfaitement cristallisée. Ainsi, le composé bifonctionnel choisi, noté C₂₂-AC'5-4, incluant une fonction structurante assez proche du composé AC5-4 (comportant 3 éléments azote au lieu de 2) ainsi qu'une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone, a été synthétisé. Cependant, le très faible rendement obtenu après les 6 étapes de synthèse organique du composé C₂₂-AC'5-4 nous a contraints à ne pouvoir réaliser qu'une synthèse avec l'outil EHD. Cette synthèse est réalisée à partir de la composition de gel de départ ayant permis d'obtenir une phase cristalline **FAU** pure à partir du composé AC5-4 (x=2,4 ; y=140). Un prélèvement est réalisé toutes les deux semaines, et analysé par diffraction de rayons X. La **Figure 32** présente l'évolution des diffractogrammes du matériau au cours du temps pour cette synthèse.

Après un mois sous conditions hydrothermales, le produit obtenu est un matériau amorphe. Après un mois et demi, un large pic non-attribué apparaît à un angle de diffraction $2\theta = 21^\circ$. Aux angles inférieurs, un faible massif émerge à $2\theta = 5,8^\circ$. Ce deuxième massif peut correspondre au pic de plus forte intensité de la zéolithe EMC-1 (**FAU**), diffracté par la famille de plans (111). Cependant, aucune évolution du diffractogramme n'est constatée au-delà d'un mois et demi, et cela même après l'augmentation de la température de synthèse jusqu'à 120°C.

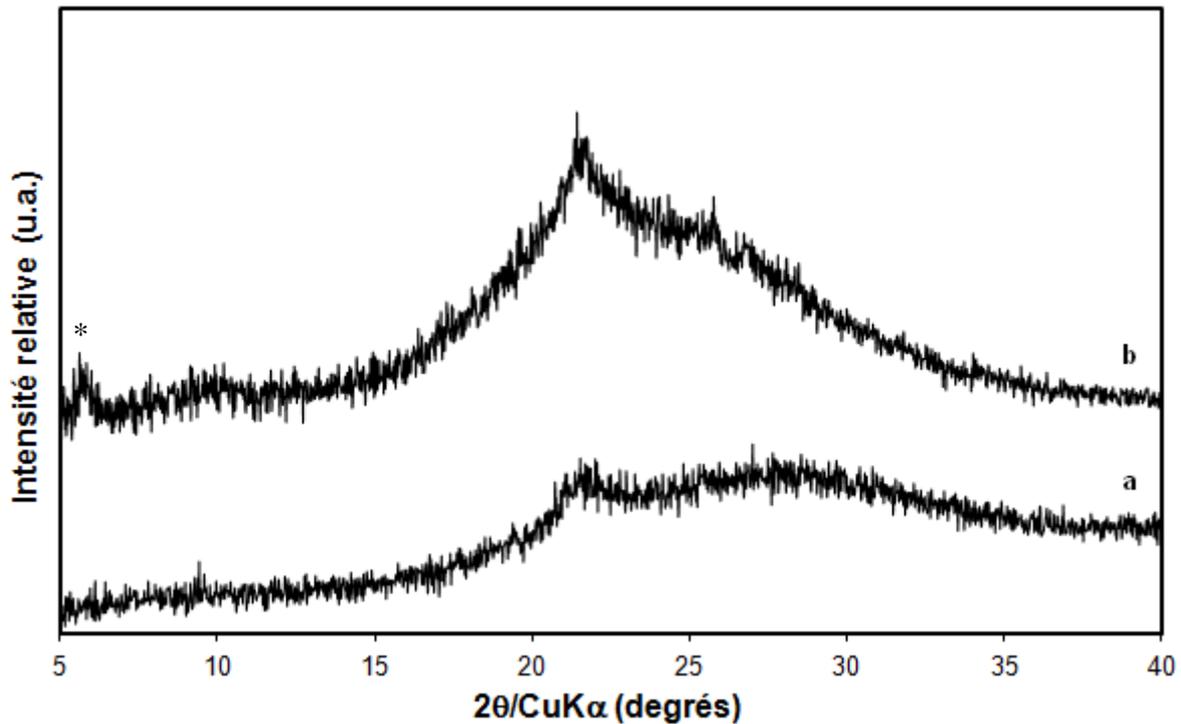


Fig.32: Diffractogrammes de rayons X du matériau synthétisé à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:140 \text{ H}_2\text{O}:0,6 \text{ C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ après un mois (a) et après un mois et demi (b) à 110°C . Le massif émergeant à $2\theta=5,8^\circ$ et attribué à la formation d'une zéolithe de type structural FAU est indiqué par un astérisque

Malgré l'absence de phase cristalline, l'échantillon obtenu après un mois et demi de synthèse hydrothermale a été analysé par microscopie électronique en transmission. Cette technique permet de détecter précisément les phases cristallines au sein d'un échantillon. Deux clichés sont présentés sur la **Figure 33**.

Conformément à la DRX, le matériau observé ne présente qu'une phase amorphe. Cependant, cette phase amorphe inclut une mésoporosité répartie de manière relativement homogène, et d'une taille de pores comprise entre 20 et 50 nm (**Fig 33.a**). Des traces d'éléments carbone, révélées par EDX, sont présentes au niveau des mésopores. Ainsi, il semblerait qu'au cours de la synthèse hydrothermale le composé bifonctionnel $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ forme des micelles autour desquelles se dépose la matière amorphe. Il n'y a pas de matière cristallisée formée à l'interface entre ces mésopores et la matière amorphe. Il convient également de noter que l'échantillon analysé comporte de nombreux nanofeuillets d'une épaisseur inférieure à 1 nm (**Fig 33.b**). Leur composition est à ce jour inconnue.

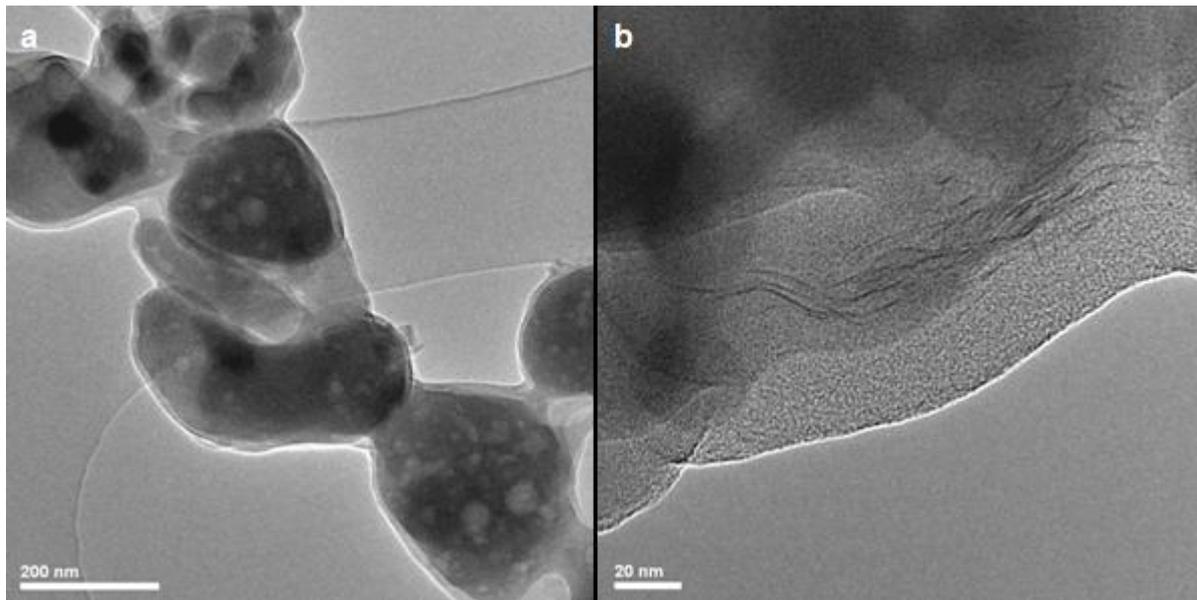


Fig.33: Images de MET du matériau synthétisé à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:140 \text{ H}_2\text{O}:0,6 \text{ C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ après un mois et demi à 110°C

La charpente inorganique du matériau obtenu après 1 mois et demi a été dissoute dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, afin de vérifier l'intégrité du composé bifonctionnel $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ sous les conditions hydrothermales appliquées. Le spectre $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$ obtenu est comparé à celui au composé initial, sur la **Figure 34**.

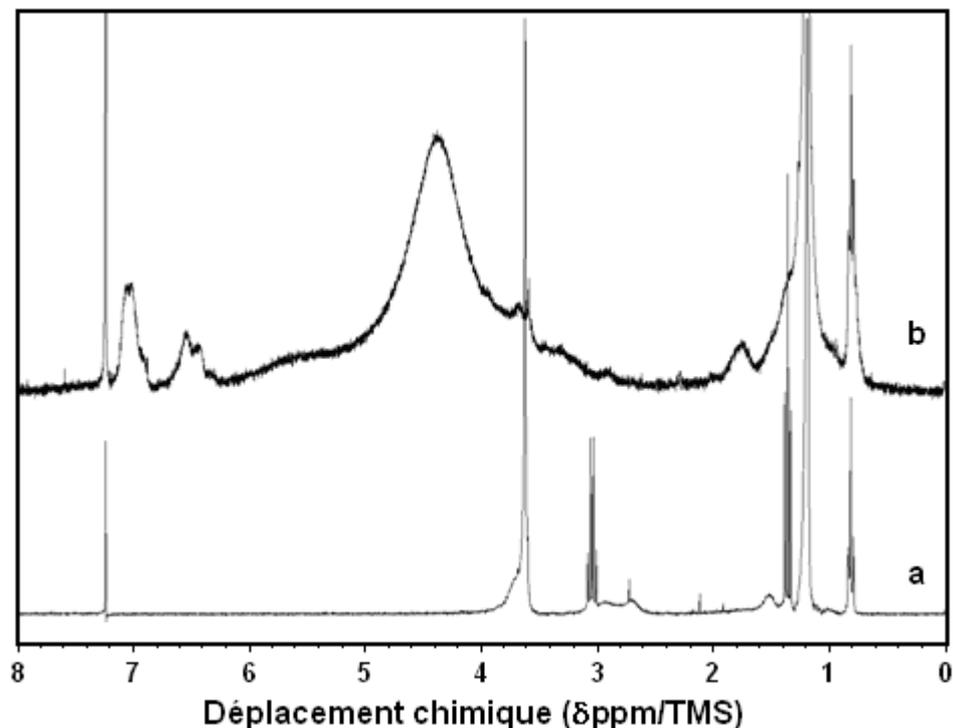


Fig.34: Spectres $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$ du composé $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans le matériau synthétisé à partir d'un gel de composition molaire $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:140 \text{ H}_2\text{O}:0,6 \text{ C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ après un mois et demi à 110°C (b)

Les deux spectres sont superposables. À 4,4 ppm, un pic intense attribué à la présence d'eau empêche l'analyse qualitative des protons des éther-couronnes. Cependant, un singulet émerge de ce massif à 3,7 ppm, attribué à la présence de ces protons. À 0,88 ppm, le triplet correspond au groupement $-CH_3$ situé à l'extrémité de la chaîne alkyle à 22 atomes de carbone. Les autres protons de cette chaîne constituent le singulet intense visible à 1,25 ppm. À 1,82 ppm, le singulet représente les protons en β des éléments azote, appartenant à l'espaceur. Après intégration, le rapport du nombre de protons de la chaîne alkyle sur le nombre de protons en β des éléments azote est égal à 9,8, soit approximativement égal à celui du composé C₂₂-AC5-4 initial (10,7). Ainsi, plus de 90% molaire du composé C₂₂-AC5-4 initial est préservé au cours de la synthèse sous les conditions hydrothermales appliquées, et ce même après un mois et demi. Il convient de noter qu'à des déplacements chimiques supérieurs à 6 ppm, plusieurs pics apparaissent. Ils sont attribués à la présence d'impuretés issues du milieu réactionnel.

Cette première synthèse en présence du composé bifonctionnel C₂₂-AC'5-4 n'a pas permis de favoriser la formation d'une phase cristalline **FAU**. Cependant, la détection de nanofeuillets associée à un pic de diffraction observé en DRX et pouvant concorder avec le pic de diffraction principal de la zéolithe EMC-1 sont des résultats encourageants. Ainsi, une deuxième synthèse pourrait être envisagée, à une composition de gel plus riche en soude. En augmentant la quantité d'agent minéralisateur, la volonté est d'accélérer la cinétique de cristallisation conformément aux observations faites dans le cas des composés C5 et AC5.

V.6 Conclusion

Les composés bifonctionnels étudiés sont constitués d'un ou deux motifs aza-éther-couronnes favorisant la formation d'une phase cristalline **FAU** ou **EMT**, auxquels est greffée une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone afin d'inhiber la croissance de ces zéolithes. Dans le cas des composés bifonctionnels mono(aza-éther-couronne), notés C₂₂-AC5 et C₂₂-AC6, aucune phase cristalline **FAU** ni **EMT** n'est détectée. Cependant, ces composés semblent favoriser la formation des phases **MOR** et **CHA**, respectivement. La présence des composés au sein de ces matériaux a été évaluée par RMN₍₁₎¹H. Les spectres obtenus ne correspondent ni aux composés d'origine, ni aux produits de dégradation communément admis (l'aza-éther-couronne précurseur et un hydroxyde de docosane). Ainsi, ces composés ne sont pas occlus au sein des matériaux. La cinétique de dégradation des composés C₂₂-AC5 et C₂₂-AC6, comprenant un suivi par RMN₍₁₎¹H des eaux-mères, pourrait faire l'objet d'une étude ultérieure.

Le composé bifonctionnel di(aza-éther-couronne), noté C₂₂-AC'5-4, résulte en un matériau majoritairement amorphe, et ce même après un mois et demi à 110°C sous les conditions hydrothermales appliquées. Un pic de faible intensité, observé en DRX à un angle de diffraction $2\theta = 5,8^\circ$, pourrait correspondre au début de la cristallisation d'une phase **FAU**. Cependant, il n'est pas possible de l'affirmer avec assurance en se basant uniquement sur un

pic de diffraction, et aucune évolution n'est constatée au-delà d'un mois et demi. L'intégrité du composé, caractérisée par $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$, est préservée sous les conditions hydrothermales appliquées et ce, même après un mois et demi. La formation de mésopores d'une taille comprise entre 20 et 50 nm au sein du matériau amorphe est observée par MET. Cette formation peut être attribuée à la micellisation du composé $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$. Aucune phase cristalline n'est observée à l'interface entre les mésopores et la matière amorphe. Cependant, des nanofeuillets d'une épaisseur inférieure à 1 nm sont visibles. Une synthèse complémentaire pourrait être envisagée, à une teneur en soude supérieure afin de favoriser la transformation de l'hydrogel amorphe en une phase cristalline.

Afin de parachever cette étude, il conviendra à l'avenir d'explorer l'utilisation de composés bifonctionnels analogues aux $\text{C}_p\text{-ACn-m}$ précédemment décrits, en réduisant la longueur de la chaîne alkyle à 12 atomes de carbone uniquement. La balance hydrophile/hydrophobe de ces composés, notés $\text{C}_{12}\text{-ACn-m}$, semble plus favorable à l'homogénéisation du composé au sein de l'hydrogel, comme il a été montré lors de la détermination des descripteurs LogP respectifs. Ainsi, la micellisation observée dans le cas du composé $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ devrait être limitée dans ces conditions de synthèse, favorisant l'interaction entre les fonctions structurantes des composés et le milieu réactionnel, et donc la formation d'une phase cristalline.

V. Conclusion du chapitre

La zéolithe USY, de rapport molaire Si/Al supérieur à 4, est largement utilisée en catalyse pour sa haute stabilité thermique et hydrothermique ainsi que pour son acidité de Brønsted exaltée. Généralement, elle est obtenue après désalumination d'une zéolithe synthétisée au préalable. Mais cette méthode de synthèse en plusieurs étapes est complexe à mettre en pratique et consomme à la fois du temps et des ressources. De plus, elle ne permet pas de découpler facilement le rapport Si/Al et la mésoporosité générée. Ainsi, le développement de nouvelles méthodes de préparation de zéolithes Y en une seule étape, permettant de contrôler le rapport Si/Al ainsi que la mésoporosité intercrystallite, reste un enjeu important.

Les zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) sont obtenues en présence d'agents structurants spécifiques, des éther-couronnes, et en milieu sodique. Leur rapport Si/Al, compris entre 3 et 5, peut être ajusté en fonction des conditions de synthèse appliquées. Cependant, leurs propriétés catalytiques spécifiques ne permettent pas de pallier au surcoût engendré par l'utilisation des éther-couronnes. La découverte de nouvelles conditions de synthèse ou de nouveaux agents structurants, menant à des propriétés physico-chimiques ou texturales nouvelles, pourrait néanmoins permettre à ces zéolithes de s'inscrire dans le cadre d'applications à haute valeur ajoutée. À l'heure actuelle, seul le 18-éther-couronne-6 permet de favoriser la formation d'une zéolithe EMC-2 pure et parfaitement cristallisée, bien que différents composés organiques permettent d'obtenir une phase cristalline **EMT** en mélange.

Au cours de cette étude, l'approche stérique développée au cours du chapitre IV a été utilisée dans le but de concevoir divers composés favorables à la germination de zéolithes de type structural **FAU** et **EMT**. Ces composés consistent en deux motifs aza-éther-couronne, reliés par un espaceur de type alkyle. Une adéquation optimale aux structures est obtenue lorsque 4 atomes de carbone composent cet espaceur alkyle. Ainsi, deux composés de type di(aza-éther-couronnes) incluant un espaceur à 4 atomes de carbone, notés AC5-4 et AC6-4, ainsi qu'un second composé dérivé du 1-aza-éther-couronne-5, incluant un espaceur à 5 atomes de carbone et noté AC5-5 ont été synthétisés.

Ces composés ont été évalués dans le cadre d'un plan de criblage dont les paramètres sont les teneurs en soude et en eau du gel de départ, afin de favoriser la cristallisation des phases **FAU** et **EMT**. Un outil d'expérimentation à haut-débit composé d'un robot de préparation de gels et d'une unité multiautoclaves chauffés et agités (100 réacteurs de 5 mL) a été utilisé, afin de diviser les quantités de composés organiques utilisées ainsi que de multiplier le nombre de synthèses effectuées en parallèle et sous des conditions de synthèse similaires. Dans un domaine de compositions de gels restreint, les différents composés de type di(aza-éther-couronne) favorisent la cristallisation exclusive des phases cristallines souhaitées. Les composés AC5-4 et AC5-5 résultent en une inhibition de la taille des cristaux octaédriques respectivement égale à 10% et 30%. En prenant en compte le taux de cristallisation relatif, leurs caractéristiques texturales ainsi que leur composition chimique sont similaires à une zéolithe EMC-1 typique. Ainsi, les deux composés de type di(1-aza-5-éther-couronne-15) sont des agents structurants de cette zéolithe. L'utilisation du composé AC6-4 entraîne quant à lui une inhibition de la longueur des cristaux de morphologie plaquette hexagonale, de 40%, ainsi qu'une augmentation de leur épaisseur, de 80%. Une alternance de feuillets d'une épaisseur comprise entre 100 et 150 nm est visible. Le taux de cristallisation relatif observé est de 50%, mais les caractéristiques texturales et la composition chimique sont comparables à celles d'une zéolithe EMC-2.

Divers composés bifonctionnels ont été réalisés et appliqués selon le même plan de criblage, à des compositions de gels de départ jugées favorables. Ces composés comportent une chaîne alkyle hydrophobe à 22 atomes de carbone, permettant l'inhibition de la croissance des cristaux parallèlement aux observations réalisées au cours du chapitre IV, ainsi qu'une fonction structurante de type mono- ou di(aza-éther-couronne). Dans le cas de la fonction structurante de type di(aza-éther-couronne), le composé AC5-4 a été sélectionné, ayant permis d'obtenir la zéolithe la mieux cristallisée parmi les trois composés évalués. Dans les compositions de gels explorées, ces composés bifonctionnels ne favorisent pas la cristallisation des phases **FAU** ou **EMT**. Néanmoins, en présence du C₂₂-AC5 et du C₂₂-AC6, des phases **MOR** et **CHA** sont observées, respectivement. Typiquement, leur formation n'est pas constatée dans ces conditions de synthèse : ainsi, il est avancé que ces composés ont un effet structurant indirect, n'étant pas occlus au sein de la porosité des zéolithes formées.

Le composé bifonctionnel C₂₂-AC'5-4 inhibe toute cristallisation de phase, et ce même après plus d'un mois et demi à une température atteignant les 120°C. Néanmoins, un pic de diffraction à la fois large et peu intense est observé à un angle de détection $2\theta = 5,8^\circ$. Ce dernier peut être attribué à la présence de cristallites de type structural **FAU**. Ces cristallites ne sont pas observés par microscopie électronique en transmission : à la place, un matériau contenant des nanofeuillets d'une épaisseur inférieure à 1 nm, ainsi que des mésopores d'une taille comprise entre 20 et 50 nm est observé. Cette mésoporosité semble être générée par la micellisation du composé C₂₂-AC'5-4. Il est avancé que la réduction de la longueur de la chaîne alkyle réduirait son hydrophobie, inhibant significativement la micellisation du composé, et pourrait ainsi favoriser son interaction avec le milieu réactionnel et accentuer la formation des nanofeuillets zéolithiques.

Références bibliographiques

- ¹ C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New Jersey (2006)
- ² T.F. Degnan Jr, *Top. Catal.* **13** (2000) 349
- ³ A. Corma, *J. Catal.* **216** (2003) 298
- ⁴ W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Top. Catal.* **52** (2009) 1131
- ⁵ S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **45** (2003) 297
- ⁶ C.J. Plank, E.J. Rosinski, US Patent (1966) 3.257.310
- ⁷ R.L. Bedard, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim (2002) 72
- ⁸ T. Tatsumi, *Handbook of Porous Materials*, Wiley-VCH, Weinheim (2010) 913
- ⁹ G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 4155
- ¹⁰ A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 1102
- ¹¹ A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 11905
- ¹² H. Van Bekkum, H.W. Kouwenhoven, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **41** (1988) 45
- ¹³ J.A. Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue, G.J. Ray, *J. Solid State Chem.* **106** (1993) 72
- ¹⁴ D.S. Wragg, R.E. Morris, A.W. Burton, *Chem. Mater.* **20** (2008) 1561
- ¹⁵ F. Delprato, J.-L. Guth, D. Anglerot, C. Zivkov, Brevet Français (1988) 8.813.269
- ¹⁶ F. Delprato, L. Delmotte, J.-L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **10** (1990) 546
- ¹⁷ F. Dognier, J. Patarin, J.-L. Guth, D. Anglerot, *Zeolites* **12** (1992) 160
- ¹⁸ E.J.P. Feijen, J.L. Lievens, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 4970
- ¹⁹ E.J.P. Feijen, K. De Vadder, M.H. Bosschaerts, J.L. Lievens, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2950
- ²⁰ C. Baerlocher, L.B. McCusker, R. Chiappetta, *Micro. Mater.* **2** (1994) 269
- ²¹ S.L. Burkett, M.E. Davis, *Micro. Mater.* **1** (1993) 265
- ²² M.W. Anderson, K.S. Pachis, F. Prébin, S.W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfreddson, *J. Chem. Soc. – Chem. Commun.* (1991) 1660
- ²³ G. González, C.S. González, W. Stracke, R. Reichelt, L. García, *Micro. Meso. Mater.* **101** (2007) 30
- ²⁴ J.M. Lopes, F. Lemos, F. Ramoa Ribeiro, E.D. Derouane, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal.* **114** (1994) 161
- ²⁵ A. Haas, D.A. Harding, J.R.D. Nee, *Micro. Meso. Mater.* **28** (1999) 325
- ²⁶ D.E.W. Vaughan, US Patent (1989) 4.879.103
- ²⁷ S. Liu, L. Li, X. Xiong, F.-S. Xiao, *J. Porous Mater.* **15** (2008) 295
- ²⁸ K.D. Schmitt, G.J. Kennedy, *Zeolites* **14** (1994) 635
- ²⁹ D.W. Lewis, G. Sankar, J.K. Wyles, J.M. Thomas, C.R.A. Catlow, D.J. Willock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 2675
- ³⁰ A.K. Ghose, V.N. Viswanadhan, J.J. Wendoloski, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 3762
- ³¹ A. Fécant, Thèse de Doctorat, Université de Lyon – École Nationale Supérieure de Lyon (2007)
- ³² F. Delprato, Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace (1989)
- ³³ F. Dognier, Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace (1993)
- ³⁴ A.Y. Freidzon, K.G. Vladimirova, *J. Mol. Struct.* **809** (2007) 61
- ³⁵ D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London (1968) 47
- ³⁶ H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) K1

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'amélioration des performances catalytiques de la phase acide des catalyseurs utilisés en procédés de conversion des coupes pétrolières lourdes, visant en particulier le procédé d'hydrocraquage. De manière usuelle, des cristaux de zéolithe USY (**FAU**) sont utilisés en tant que phase acide. Mais les dimensions micrométriques de ces cristaux imposent des restrictions à la diffusion des hydrocarbures et allongent leur durée de rétention malgré la mésoporosité générée par un ensemble d'étapes de post-traitement, induisant un phénomène de sur-craquage et abaissant ainsi la sélectivité en distillats moyens (essence, kérosène et gazole). Ainsi, un enjeu majeur en synthèse de zéolithes est d'obtenir des cristaux de taille nanométrique, facilitant la diffusion des produits au sein de la porosité et résultant ainsi à une augmentation du rendement catalytique.

Ce domaine de recherche a motivé de nombreuses études au cours de ces dix dernières années, et différentes méthodes d'obtention de nano-cristaux de zéolithes ont été développées. Il convient notamment de rapporter les synthèses à partir de solutions claires, de gels fortement alcalins ou au sein d'espaces confinés. Mais ces voies de synthèse induisent une forte agglomération des cristaux, une distribution de taille non-maîtrisée ou de faibles rendements massiques dans le cas des zéolithes de type structural **FAU** (< 12 %). En outre, les conditions de synthèse utilisées, notamment les fortes teneurs en agent structurant, en ion alcalin, ou la présence d'agent sacrificiel sont généralement contraignantes. Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse était de développer de nouvelles voies de synthèse permettant d'obtenir une zéolithe Y de taille nanométrique.

Plus précisément, deux voies de synthèse ont été identifiées à partir de la littérature. La première consiste en l'ajout dans le milieu réactionnel de différents composés organiques venant s'adsorber à la surface des cristaux en croissance. La seconde voie est dérivée du concept développé par l'équipe coréenne de Ryoo et vise à l'utilisation de composés organiques dits "bifonctionnels", comportant une fonction structurante et une fonction inhibitrice de croissance, afin de synthétiser des nanofeuillets zéolithiques. Cette étude a démarré par la synthèse d'une zéolithe ZSM-5 de type structural **MFI** avant d'être transposée aux zéolithes de types structuraux **FAU** et **EMT**.

Dans le cadre de la synthèse de cristaux de zéolithe X (**FAU**), une première série de composés organiques répartis en deux catégories a été étudiée dans le but d'inhiber la croissance des cristaux : des cations ammonium quaternaire linéaire et des polyaromatiques basiques. De manière générale, l'ajout de la plupart de ces composés après l'étape de mûrissement du gel provoque le ralentissement ou l'accélération conjointes des cinétiques de

nucléation et de croissance. Le bleu de méthylène semble faire exception puisqu'à une concentration dans le gel de synthèse égale à 10^{-4} M, la taille des cristaux est diminuée de 20 % avec une cristallisation plus rapide (taux de cristallisation supérieur à 90 % au bout de 6 heures au lieu de 40 % en sans composé organique). Un effet structurant ainsi qu'une inhibition de la croissance (mûrissement d'Ostwald) sont avancés. L'ajout de ces mêmes composés organiques après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale, correspondant à l'initiation de l'étape de nucléation, provoque un élargissement de l'étendue de la distribution de taille des cristaux (de 1,1 à 3,0 μm au lieu de 1,2 à 2,3 μm sans composé organique), pour une taille moyenne et un taux de cristallisation similaires à la zéolithe de référence (respectivement de 1,9 nm et 55 %). Ainsi, ces composés étudiés ne semblent pas permettre d'inhiber efficacement la taille des cristaux formés. Une des raisons potentielles provient de leurs dimensions, permettant à la majorité des composés (excepté le cristal violet) de diffuser au sein de la porosité de la zéolithe. Ce phénomène est compétitif à l'adsorption des composés à la surface des cristaux.

L'étude a alors été poursuivie avec une seconde série de composés organiques répartis en quatre nouvelles catégories : les cations ammonium quaternaire encombrant, les copolymères à distribution statistique, les polycations et les acides aminés. Ces différents composés sont ajoutés au cours de la préparation d'un gel favorable à la formation d'une zéolithe Y (**FAU**). Une méthodologie d'expérimentation à haut-débit a été appliquée, afin d'évaluer rapidement l'influence des composés organiques, ajoutés à différentes teneurs, sur les propriétés de la zéolithe obtenue.

Tout comme dans le cas de la première série, la présence de cations ammonium quaternaire encombrant entraîne un ralentissement des cinétiques de cristallisation. Les copolymères à distribution statistique démontrent un effet à peine perceptible sur les cristaux jusqu'à une certaine teneur critique dans le gel de synthèse, au-delà de laquelle une chute brutale du taux de cristallisation est observée. La L-lysine a été identifiée comme un composé inhibiteur de croissance effectif dans le cas de la zéolithe Y. Sa présence dans le gel de synthèse mène à la formation de cristaux de 300 nm, 30 % plus petits que la zéolithe de référence. Ces cristaux sont agglomérés sous la forme d'objets zéolithiques sphériques de taille micrométrique, générant ainsi une mésoporosité intracristalline. Le rapport Si/Al de la charpente zéolithique semble augmenter avec la teneur en L-lysine. Les polycations de type PDADMA génèrent des particules mésoporeuses amorphes et riches en silice. Les mésopores ont une taille comprise entre 3 et 5 nm. Ces particules s'agglomèrent principalement autour des cristaux de zéolithe. Ceux-ci voient leur taille augmentée de 26 % et cette élévation est interprétée par une complexation des espèces siliciques en solution inhibant la formation de nucléi, facilitant ainsi la croissance. Cette étude est un premier pas vers l'exploration d'une bibliothèque de composés organiques beaucoup plus large. Notamment, d'autres acides aminés tels que la D-arginine et la poly(L-lysine), des polyamines encombrants tels que l'éthylène diamine tétraacétique ou différents poly(éthylènimine) branchés pourraient être

évalués par la suite. Des composés phosphatés ou soufrés pourraient également s'adsorber préférentiellement à la surface de cristaux en formation.

Les travaux de synthèse réalisés sur la zéolithe ZSM-5 (**MFI**), et appuyés par la modélisation moléculaire, ont conduit à la formation de matériaux lamellaires de type structural **MFI** à une température de 150°C et en présence de deux composés bifonctionnels monoazotés, le $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$ et le $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$. Ces matériaux lamellaires sont proches de celui obtenu par l'équipe coréenne de Ryoo avec le composé diazoté $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6(\text{C}_3)_2\text{-C}_6$ et sont constitués d'une alternance de couches micellaires et de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Ces nanofeuillets ont une épaisseur égale à 2 nm en présence du composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$, soit une maille de zéolithe selon l'axe *b*. Le composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$ favorise quant à lui la formation de nanofeuillets d'une épaisseur de 3 nm (1,5 mailles). Une cinétique de cristallisation réalisée à 130°C en présence du composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$ a mis en évidence que ces nanofeuillets de zéolithe résultent de la formation au préalable d'un polysilicate lamellaire *in situ*, la magadiite. L'intercalation du composé monoazoté au sein de l'espace interlamellaire de la magadiite provoque alors sa conversion en une zéolithe ZSM-5, suivant un processus de dissolution-recristallisation. Cette approche semble transposable à la synthèse d'autres zéolithes obtenues à partir d'une source de polysilicate lamellaire (la magadiite, mais également la makatite, la kanémite, l'ilérite et la kenyaite), telles que les zéolithes de type structural **FER**, **MOR** et **OFF**.

Une approche couplant expérimentation à haut-débit et modélisation moléculaire a été utilisée afin de favoriser la formation des zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**). Une adéquation optimale à ces deux structures est obtenue lorsqu'un espaceur alkyle composé de 4 atomes de carbone relie deux motifs aza-éther-couronne. Ces composés ont été nommés respectivement AC5-4 et AC6-4. Un troisième composé, comportant un espaceur alkyle à 5 atomes de carbone, a également été synthétisé afin d'évaluer l'influence de la longueur de la chaîne sur le matériau obtenu. Le potentiel structurant de ces trois composés a été évalué dans le cadre d'un plan de criblage dont les paramètres sont les teneurs en soude et en eau.

Ces trois composés ainsi que les intermédiaires de synthèse organique (AC5 et AC6) favorisent la cristallisation d'une phase cristalline **FAU** ou **EMT** exclusive, dans un domaine de composition de gels restreint comparativement au structurants usuels (respectivement le 15-éther-couronne-5 (C5) et le 18-éther-couronne-6 (C6)). De plus, les composés AC5-4 et AC5-5 impliquent une diminution respective de la taille des cristaux de 10 et 30 % (respectivement égales à 1,16 et 0,88 μm , contre 1,30 μm), parallèlement à la diminution du taux de cristallisation. Le composé AC6-4 entraîne quant à lui une diminution de 40 % de la longueur des cristaux plaquettaires observés (1,48 μm , contre 2,48 μm), ainsi qu'une augmentation de 80 % de leur épaisseur (0,80 μm , contre 0,45 μm). Une alternance de feuillets d'une épaisseur comprise entre 100 et 150 nm apparaît au niveau de l'épaisseur des cristaux. Le taux de cristallisation de cette zéolithe est estimé à environ 50 %. Les différentes

caractérisations réalisées indiquent que ces matériaux correspondent à des zéolithes EMC-1 (AC5-4, AC5-5) et EMC-2 (AC6-4).

Trois composés bifonctionnels dérivés d'aza-éther-couronnes et incorporant une chaîne alkyle hydrophobe à 22 atomes de carbone ont également été élaborés. Les deux premiers sont issus directement des aza-éther-couronnes AC5 et AC6, auxquels la chaîne alkyle a été ajoutée. Leur utilisation n'a pas permis d'observer la cristallisation des phases **FAU** ou **EMT** dans les compositions de gels explorées. Cependant, ils semblent favoriser indirectement la formation des phases **MOR** et **CHA**. Un dernier composé bifonctionnel a été élaboré à partir du composé AC5-4, ayant permis d'obtenir la phase **FAU** la mieux cristallisée. Au cours d'une première synthèse suivie dans le temps, ce composé inhibe toute cristallisation de phase et ce même après un mois et demi. Néanmoins, un pic de diffraction large et peu intense, apparaissant à $2\theta = 5,8^\circ$, pourrait être attribué à la présence de cristallites de type structural **FAU**. Ces cristallites ne sont pas observés par MET : cependant, des nanofeuillets d'une épaisseur inférieure à 1 nm ainsi que des mésopores d'une taille comprise entre 20 et 50 nm apparaissent sur les images. Il convient de continuer l'exploration de cette voie, en réduisant la longueur de la chaîne hydrophobe afin que la balance hydrophile/hydrophobe du composé bifonctionnel soit plus favorable à son homogénéisation dans le milieu réactionnel et accentue la formation de nanofeuillets.

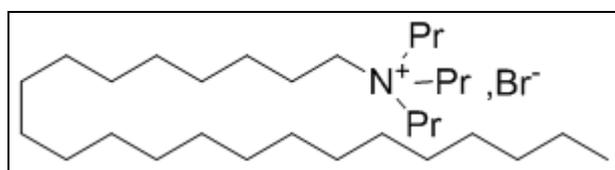
Annexe I

Synthèse et caractérisation des composés organiques

Annexe I.1 Agents texturants et structurants appliqués à la synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI)

Les protocoles de synthèse des différents composés organiques mono- et diazotés, utilisés au cours du chapitre IV et destinés à favoriser la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI), sont présentés ci-après. Les synthèses des composés monoazotés ont été mises au point au cours d'un stage de M2 recherche de 6 mois au sein du laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique (COB) de l'UHA.¹ Les synthèses des composés diazotés suivent le protocole proposé par Choi *et al.*²⁻³

I.1.a Le $C_{22}-N(C_3)_3$ (bromure de *N,N,N*-tripropyl-docosan-1-ammonium)



À une solution de bromodocosane (1,0 g, 2,56 mmoles, 1 éq.) dans 20 mL de propionitrile sont ajoutés de la tri-*N*-propylamine (1 mL, 5,13 mmoles, 2 éq.) et du carbonate de sodium (0,32 g, 0,31 mmole, 0,12 éq.). Le milieu réactionnel est placé sous agitation à 100°C pendant une nuit. Les insolubles sont ensuite séparés de la phase organique par centrifugation, puis le propionitrile est évaporé sous pression réduite. Une co-évaporation avec 3 x 3 mL de toluène est réalisée. Le solide récupéré est ensuite lavé avec 3 x 3 mL d'éther anhydre puis recristallisé dans l'acétate d'éthyle (1,3 g dans 20 mL). Le $C_{22}-N(C_3)_3$ est obtenu sous la forme d'un solide blanc (0,97 g, 1,83 mmoles) avec un rendement de 38 %.

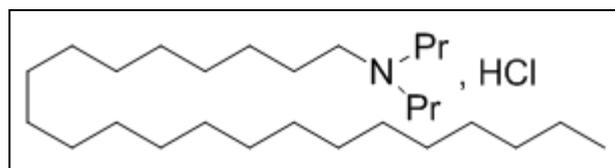
Formule brute : $C_{31}H_{66}NBr$

Masse molaire : 532,8 g/mol

RMN 1H (δ , J) : ($CDCl_3$, 400 MHz, 295 K) : 0,88 (t, $J_{(21-22)} = 6,8$ Hz, 3H, $CH_3(22)$); 1,07 (t, $J_{(2-3)} = 7,3$ Hz, 9H, $CH_3(3)$); 1,25 (s, 38H, $CH_2(3-21)$); 1,65 (m, 4H, $CH_2(2)$); 1,79 (m, 4H, $CH_2(2)$); 3,39 (m, 8H, $CH_2(1)$)

(Les chaînes alkyles sont numérotées à partir de l'élément azote)

I.1.b Le $C_{22}-N(C_3)_2$ (chlorhydrate de *N,N*-dipropyl-docosan-1-amine)



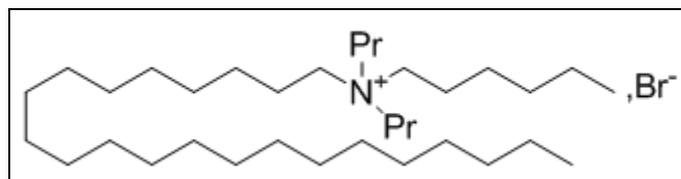
À une solution de bromodocosane (2,0 g, 5,13 mmoles, 1 éq.) dans 20 mL de propionitrile sont ajoutés de la di-*N*-propylamine (1,42 mL, 10,26 mmoles, 2 éq.) et du carbonate de sodium (1,36 g, 12,82 mmoles, 2,5 éq.). Le milieu réactionnel est placé sous agitation à 100°C pendant une nuit. Les insolubles sont ensuite séparés de la phase organique par centrifugation, puis le propionitrile est évaporé sous pression réduite. Une co-évaporation avec 3 x 3 mL de toluène est réalisée. Le solide récupéré est ensuite lavé avec 3 x 3 mL d'éther anhydre. Une solution étherée de chlorure d'hydrogène 5M (1,02 mL, 5,13 mmoles) est ajoutée au solide afin de former le chlorhydrate de l'amine correspondante. Le précipité est séparé de la phase organique par centrifugation. Le C₂₂-N(C₃)₂ est obtenu sous la forme d'un solide rose très clair (1,81 g, 4,10 mmoles) avec un rendement de 80 %.

Formule brute : C₂₈H₆₀NCl

Masse molaire : 409,8 g/mol

RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 0,88 (t, 3H, CH₃(22)); 1,01 (t, 6H, CH₃(3)); 1,25 (s, 38H, CH₂(3-21)); 1,80 (m, 2H, CH₂(2)); 1,87 (m, 4H, CH₂(2)); 2,96 (m, 6H, CH₂(1))
(Les chaînes alkyles sont numérotées à partir de l'élément azote)

I.1.c Le C₂₂-N(C₃)₂C₆ (bromure de *N*-hexyl-*N*,*N*-dipropyl-docosan-1-ammonium)



À une solution de chlorhydrate de *N*,*N*-dipropyl-docosan-1-amine (C₂₂-N(C₃)₂) précédemment synthétisé (1,08 g, 2,45 mmoles) dans 10 mL d'éther diéthylique sont ajoutés de l'eau (0,127 mL, 7,06 mmoles) et du carbonate de sodium (0,127 g, 1,22 mmoles). Le milieu réactionnel est placé sous agitation à température ambiante durant 1 heure. La phase étherée est récupérée et séchée en présence d'une spatule de sulfate de magnésium (MgSO₄), puis évaporée. L'amine libre, le *N*,*N*-dipropyl-docosan-1-amine, est obtenue quantitativement (1,0 g, 2,44 mmoles).

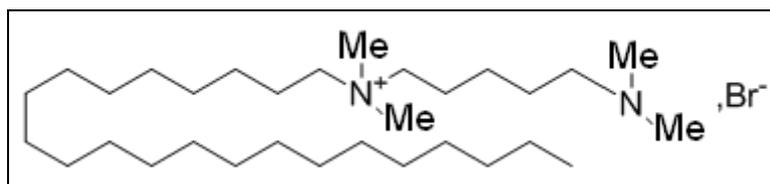
À une solution de *N*,*N*-dipropyl-docosan-1-amine libre (1,0 g, 2,44 mmoles, 1 éq.) dans 10 mL de propionitrile sont ajoutés du bromohexane (0,7 mL, 4,88 mmoles, 2 éq.) et du carbonate de sodium (0,32 g, 0,31 mmole, 0,12 éq.). Le milieu réactionnel est placé sous agitation à 100°C durant 24 heures. Les insolubles sont ensuite séparés de la phase organique par centrifugation, puis le propionitrile est évaporé sous pression réduite. Une co-évaporation avec 3 x 3 mL de toluène est réalisée. Le solide récupéré est ensuite lavé avec 3 x 3 mL d'éther anhydre puis recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Le C₂₂-N(C₃)₂C₆ est obtenu sous la forme d'un solide blanc (0,47 g, 0,81 mmole) avec un rendement de 33 %.

Formule brute : $C_{34}H_{72}NBr$

Masse molaire : 574,8 g/mol

RMN 1H (δ , J) : ($CDCl_3$, 400 MHz, 295 K) : 0,88 (t, $J_{(21-22)} = 6,8$ Hz, 3H, $CH_3(22)$); 0,90 (t, $J_{(5-6)} = 7,3$ Hz, 3H, $CH_3(6)$); 1,07 (t, $J_{(2-3)} = 7,3$ Hz, 6H, $CH_3(3)$); 1,25 (s, 38H, $CH_2(4-21)$); 1,34 (m, 2H, $CH_2(3)$); 1,42 (m, 2H, $CH_2(3)$); 1,79 (m, 8H, $CH_2(2)$); 3,39 (m, 8H, $CH_2(1)$)
(Les chaînes alkyles sont numérotées à partir de l'élément azote)

I.1.d Le $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (bromure de N-[6-(diméthylamino)hexyl]-N,N-diméthyl-docosan-1-ammonium)

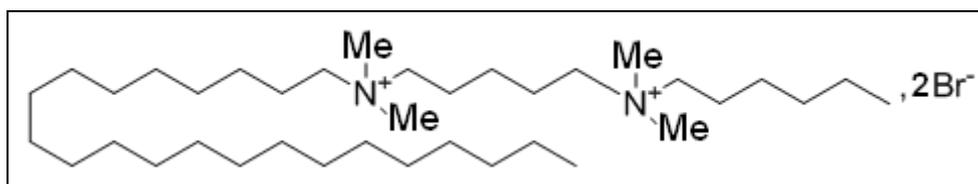


À une solution de bromodocosane (3,90 g, 10 mmoles) dans 100 mL d'un mélange acétonitrile/toluène (1:1 vol/vol) est ajouté du N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-diaminohexane (17,20 g, 100 mmoles, 10 éq.). Le milieu réactionnel est placé sous agitation à 70°C durant 10 heures. L'acétonitrile et le toluène sont évaporés sous pression réduite. Le précipité est alors filtré et lavé avec 3 x 10 mL d'éther anhydre. Le $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ est obtenu sous la forme d'un solide blanc (5,62 g, 10 mmoles) quantitativement (rendement proche de 100 %).

Formule brute : $C_{32}H_{69}N_2Br$

Masse molaire : 561,8 g/mol

I.1.e Le $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (dibromure de N-[6-(diméthylhexyl)aminium]hexyl]-N,N-diméthyl-docosan-1-ammonium)



À une solution de bromure de N-[6-(diméthylamino)hexyl]-N,N-diméthyl-docosan-1-ammonium ($C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$) précédemment synthétisé (5,62 g, 10 mmoles) dans 40 mL d'acétonitrile est ajouté du bromohexane (2,87 mL, 20 mmoles, 2 éq.). Le milieu réactionnel est placé sous agitation à 80°C durant 12 heures. L'acétonitrile est évaporé sous pression réduite. Le précipité est alors filtré et lavé avec 3 x 10 mL d'éther anhydre. Le $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ est obtenu sous la forme d'un solide blanc (5,62 g, 10 mmoles) quantitativement (rendement proche de 100 %).

Formule brute : $C_{38}H_{82}N_2Br_2$

Masse molaire : 726,9 g/mol

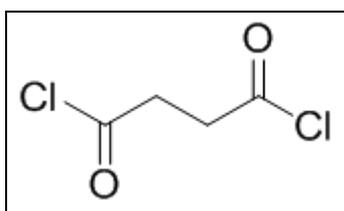
Annexe I.2 Dérivés d'aza-éther-couronnes appliqués à la synthèse de la zéolithe EMC-1 (FAU)

Les protocoles de synthèse des différents composés organiques de type mono- et di(aza-éther-couronnes) alkylés, utilisés au cours du chapitre V afin de favoriser la formation de la zéolithe EMC-1 (FAU), sont présentés ci-après. Ces synthèses ont été mises au point au cours de deux stages M2 recherche de 6 mois par le laboratoire COBM de l'UHA.^{1,4}

I.2.a Le AC5-4 (1,4-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-butane)

La synthèse de ce composé est basée sur la double acylation des fonctions amine secondaire de deux molécules de 1-aza-15-éther-couronne-5, puis la réduction des fonctions amides en amines tertiaires.⁵⁻⁷ Cette synthèse comporte trois étapes.

I.2.a.1 Le dichlorure de succinyle



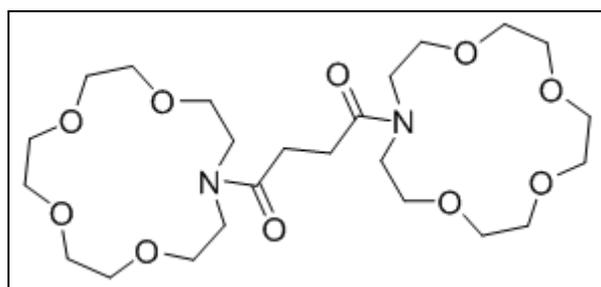
Le milieu réactionnel contenant l'acide succinique (20,0 g, 0,17 mole, 1 éq.), le chlorure de zinc (0,933 g, 6,71 mmoles, 0,04 éq.) et le chlorure de thionyle (37,1 mL, 0,51 mole, 3 éq.) est agité et chauffé à 120°C pendant 10 heures sous un balayage d'azote. Le chlorure de thionyle est distillé à 78°C, puis le produit désiré est distillé à 110°C sous une pression de 10 Torr. Le dichlorure de succinyle est obtenu sous la forme d'un liquide jaune (20,73 g, 0,13 mole) avec un rendement de 76 %.

Formule brute : C₄H₄O₂Cl₂

Masse molaire : 154,9 g/mol

RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 3,28 (s, 4H)

I.2.a.2 La 1,4-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-butan-1,4-dione



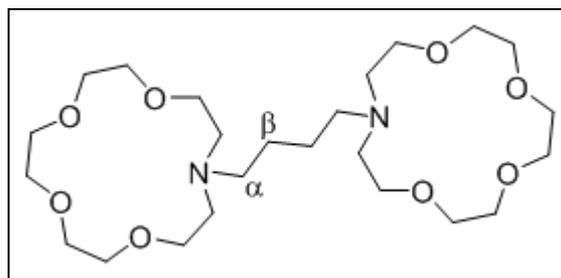
Le milieu réactionnel contenant le 1-aza-15-éther-couronne-5 (5 g, 22,8 mmoles, 2,5 équ.) et la NEt_3 (5,11 mL, 36,5 mmoles, 4 équ.) est maintenu à 0°C dans 50 mL de CH_2Cl_2 pendant l'ajout goutte-à-goutte du dichlorure de succinyle précédemment synthétisé (1 mL, 9,12 mmoles, 1 équ.). La solution est ensuite agitée pendant une nuit à température ambiante. Le CH_2Cl_2 est évaporé sous pression réduite. Le produit désiré est extrait avec 10 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est séparée des insolubles par centrifugation, puis l'acétate d'éthyle est évaporé sous pression réduite. L'opération est répétée 5 fois, et les fractions sont réunies. Le produit est filtré sur silice à l'aide d'un éluant acétone/triéthylamine (95/5). Les premières fractions contiennent le diamide désiré, obtenu sous la forme d'une huile jaune orangée (1,96 g, 3,76 mmoles) avec un rendement d'environ 41 %.

Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{10}$

Masse molaire : 520,6 g/mol

RMN ^1H (δ , J) : (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K) : 2,70 (s, 4H, CH_2CON); 3,60-3,67 (m, 32H, CH_2O); 3,82 (t, $J_{(\text{CH}_2\text{N})} = 7,0$ Hz, 8H, CH_2N)

I.2.a.3 Le AC5-4 (1,4-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-butane)



Le milieu réactionnel contenant la 1,4-di(1-aza-15-éther-couronne-5)butan-1,4-dione (1,96 g, 3,76 mmoles, 1 équ.) et le LiAlH_4 (301 mg, 7,93 mmoles, 2,1 équ.) dans 30 mL de THF est agité pendant 20 h à 60 °C. Le LiAlH_4 est ensuite hydrolysé par l'ajout successif de 6,5 g de sulfate de sodium décahydraté puis 1,5 mL d'une solution de soude 1M. Le produit désiré est extrait avec 5 mL d'acétate d'éthyle (agitation vive pendant 20 minutes). La phase organique est séparée des insolubles par centrifugation, puis l'acétate d'éthyle est évaporé sous pression réduite. Cette opération est répétée 3 fois, et les fractions sont réunies. Le composé AC5-4 est obtenu sous la forme d'une huile jaune orangée qui cristallise lentement (820 mg, 1,66 mmoles) avec un rendement de 44 %.

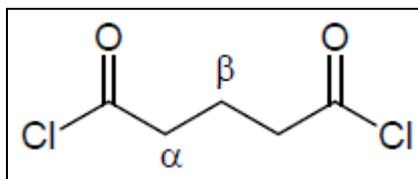
Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8$

Masse molaire : 492,6 g/mol

RMN ^1H (δ , J) : (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K) : 1,38 (large t, $J_{(\beta,\alpha)} = 7,6$ Hz, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$); 2,46 (large t, $J_{(\alpha,\beta)} = 7,6$ Hz, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$); 2,72 (t, $J_{(\text{CH}_2\text{N})} = 6,0$ Hz, 8H, CH_2N); 3,61 (m, 32H, CH_2O)

I.2.b Le AC5-5 (1,5-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-pentane)

De manière similaire au composé AC5-4, sa synthèse est réalisée en 3 étapes.⁵⁻⁷

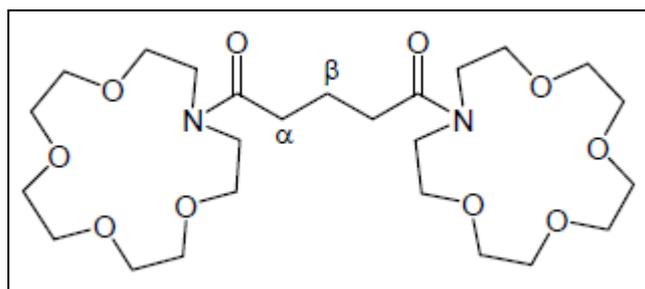
I.2.b.1 Le dichlorure de glutaryle

Le milieu réactionnel contenant l'anhydride glutarique (1,0 g, 8,4 mmoles, 1 éq.) et le chlorure de thionyle (1,5 mL, 20,7 mmoles, 2,5 éq.) est porté à reflux à 120°C pendant 9 h dans un montage muni d'une garde à chlorure de calcium. Le chlorure de thionyle est distillé à 78°C puis le produit désiré est distillé à 110°C sous une pression de 10 Torr. Le dichlorure de glutaryle est obtenu sous la forme d'un liquide jaune (1,25 g, 7,4 mmoles) avec un rendement de 88 %.

Formule brute : C₅H₆O₂Cl₂

Masse molaire : 168,9 g/mol

RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 2,08 (q, J_(β,α) = 6,5 Hz, 2H, CH₂(β)); 3,02 (t, J_(α,β) = 6,5 Hz, 4H, CH₂(α))

I.2.b.2 La 1,5-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-pentan-1,5-dione

Le milieu réactionnel contenant l'aza-15-couronne-5 (1,1 g, 5,0 mmoles, 2,7 éq.) et la NEt₃ (1,1 mL, 8,0 mmoles, 4,4 éq.) est maintenue à 0°C dans 11 mL de CH₂Cl₂ pendant l'ajout goutte-à-goutte du dichlorure de glutaryle précédemment synthétisé (232 μL, 1,8 mmoles, 1 éq.). La solution est ensuite agitée pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite et les 2,5 g de produit brut sont centrifugés dans 3 mL d'acétate d'éthyle. L'opération est répétée 5 fois : en réunissant les fractions on obtient 1,3 g de produits solubles et 820 mg d'insolubles. La RMN révèle, parmi les produits solubles, des traces d'aza-15-éther-couronne-5 en plus du produit désiré. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne dans un éluant acétone/NEt₃ (95/5). Son rapport frontal est de

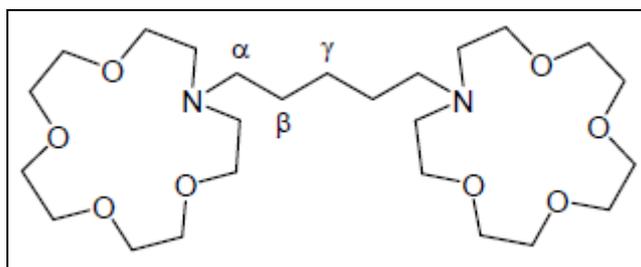
0,40. Après réunion des fractions intéressantes et évaporation de l'éluant, le diamide désiré est obtenu sous la forme d'une huile jaune orangée (866 mg, 1,6 mmol) avec un rendement de 89 %.

Formule brute : $C_{25}H_{46}N_2O_{10}$

Masse molaire : 534,6 g/mol

RMN 1H (δ , J) : ($CDCl_3$, 400 MHz, 295 K) : 1,96 (q, $J_{(\beta,\alpha)} = 7,1$ Hz, 2H, $CH_2(\beta)$); 2,43 (t, $J_{(\alpha,\beta)} = 7,1$ Hz, 4H, $CH_2(\alpha)$); 3,65 (m, 40H, (32H CH_2O + 8H CH_2N))

I.2.a.3 Le AC5-5 (1,5-di(1-aza-15-éther-couronne-5)-pentane)



Le milieu réactionnel contenant la 1,5-di(aza-15-éther-couronne-5)pentan-1,5-dione (133 mg, 0,25 mmole, 1 éq.) et le $LiAlH_4$ (19 mg, 0,5 mmole, 2 éq.) est porté à 60 °C pendant 14 h dans 2 mL de THF. Puis 87 mg de sulfate de sodium décahydraté et 270 μ L d'une solution de soude 1M sont ajoutés au mélange réactionnel. Le solide obtenu est extrait dans 5 mL d'acétate d'éthyle (agitation vive pendant 20 minutes) puis centrifugé. Cette opération est répétée 3 fois afin d'extraire la totalité du produit. Après évaporation du solvant, le composé AC5-5 est obtenu sous la forme d'une huile jaune orangée qui cristallise lentement (82 mg, 0,16 mmole) avec un rendement de 64 %.

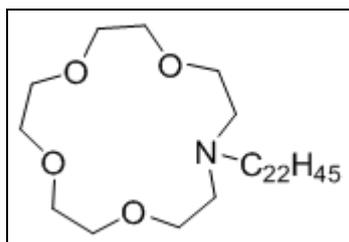
Formule brute : $C_{25}H_{50}N_2O_8$

Masse molaire : 506,6 g/mol

RMN 1H (δ , J) : ($CDCl_3$, 400 MHz, 295 K) : 1,26 (m, 2H, $CH_2(\gamma)$); 1,46 (q, $J_{(\beta,\alpha)} = 7,6$ Hz, 4H, $CH_2(\beta)$); 2,49 (t, $J_{(\alpha,\beta)} = 7,6$ Hz, 4H, $CH_2(\alpha)$); 2,74 (t, $J_{(CH_2N)} = 6,0$ Hz, 8H, CH_2N); 3,65 (m, 32H, CH_2O)

I.2.c Le C₂₂-AC5 (1-docosanyl-1-aza-15-éther-couronne-5)

Deux voies de synthèse ont été étudiées. La première consiste en l'alkylation directe de la molécule de 1-aza-15-éther-couronne-5 en présence du bromodocosane.^{4,8} Cette méthode de préparation en une seule étape a l'avantage d'être rapide et facile à mettre en place mais est également onéreuse. À l'opposé, il est également possible de réaliser, au terme de 6 étapes réactionnelles, la cyclisation d'un dérivé de l'éthylène glycol, le diido-hexaéthylène glycol, autour du chlorhydrate de docosamine.¹ Seul le premier protocole sera présenté ici.



Le milieu réactionnel contenant le 1-aza-15-éther-couronne-5 (1,67 g, 7,62 mmoles, 1 éq.), le bromodocosane (3,25 g, 8,36 mmoles, 1,1 éq.) et le carbonate de sodium (1,4 g, 15,5 mmoles, 1,8 éq.) dans 100 mL de propionitrile est agité et chauffé à 100°C pendant 4 jours sous un balayage d'azote. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne dans un éluant acétone/NEt₃ (95/5). Son rapport frontal est de 0,65. Les fractions contenant le produit sont réunies. Après évaporation de l'éluant, le composé C₂₂-AC5 est obtenu sous la forme d'une poudre beige (3,45 g, 6,0 mmoles) avec un rendement de 79 %.

Formule brute : C₃₂H₆₅NO₄

Masse molaire : 527,9 g/mol

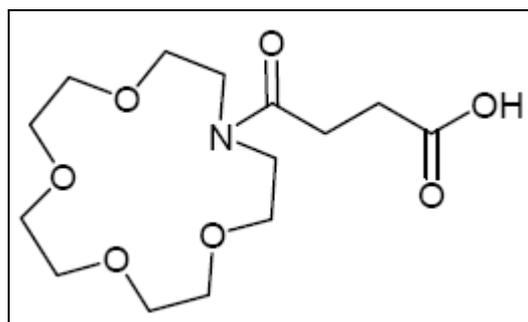
RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 0,88 (t, $J_{(21,22)} = 6,8$ Hz, 3H, CH₃(22)); 1,25 (s, 38H, CH₂(3-21)); 1,44 (q large, $J_{(1,2)} = 7,3$ Hz, 2H, CH₂(2)); 2,48 (t, $J_{(1,2)} = 7,8$ Hz, 2H, N-CH₂(1)); 2,74 (t, 4H, N-CH₂(2)); 3,66 (m, $J_{(CH_2-O)} = 6,02$ Hz, 16H, CH₂-O)

(La chaîne à 22 atomes de carbone est numérotée à partir de l'élément azote)

I.2.d Le C₂₂-AC'5-4 (7-[(1-aza-(15-ether-couronne-5)-1-(but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-docosyl)

La synthèse de ce composé est basée sur la double acylation des fonctions amine secondaire de deux molécules de type aza-15-éther-couronne-5, puis l'alkylation d'une troisième amine secondaire et enfin la réduction des fonctions amides en amines tertiaires.⁹⁻¹¹ Cette synthèse comporte six étapes.

I.2.d.1 L'acide 4-[(1-aza-(15-éther-couronne-5)-1-yl)-4-oxo]butyrique (intermédiaire 1)



Le milieu réactionnel contenant le 1-aza-15-éther-couronne-5 (1 g, 4,56 mmoles, 1 éq.), l'anhydride succinique (0,91 g, 9,0 mmoles, 2 éq.) et la NEt₃ (2,5 mL, 18,0 mmoles, 4 éq.) dans 2 mL d'acétonitrile est agité à température ambiante pendant 17 h sous argon. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le solide est repris dans 20 mL de CH₂Cl₂ puis est lavé 3 fois avec 5 mL d'une solution de HCl 1M et 3 fois avec 5 mL d'une solution aqueuse de NaCl à 20 % massique. Les différentes phases aqueuses sont extraites à deux reprises par 10 ml de CH₂Cl₂. Après réunion des phases organiques et évaporation du solvant, l'acide **1** est obtenu sous la forme d'une résine jaunâtre semi-solide (1,3 g, 4,0 mmoles) avec un rendement de 89 %.

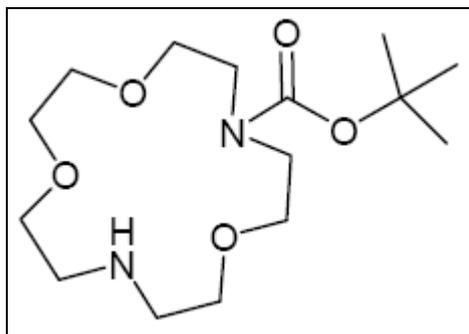
Formule brute : C₁₄H₂₅NO₇

Masse molaire : 319 g/mol

RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 2,71 (m, 4H, COCH₂CH₂CON); 3,58 (m, 12H, CH₂O); 3,64 (m, 6H (2H CH₂O + 4H CH₂N)); 3,83 (t, *J*_{CH₂O} = 6,0 Hz, 2H, CH₂O)

IR (pur): ν (cm⁻¹) : 3300-2200, 1784, 1730,1642, 1420, 1355, 1115, 731

I.2.d.2 Le 1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-carboxylate de *tert*-butyle (intermédiaire 2)



Le milieu réactionnel contenant le 1,7-diaza-15-éther-couronne-5 (1,0 g, 4,6 mmoles, 1 éq.), et le dicarbonate de di-*tert*-butyle (diBOC) (1,0 g, 4,6 mmoles, 1 éq.) est agité à température ambiante pendant 16 h dans 15 ml d'acétonitrile. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le mélange obtenu est purifié par chromatographie sur colonne avec pour éluant un mélange acétone/NEt₃ (95/5). Le composé mono-protégé élué avec un rapport frontal de 0,25 après le composé di-protégé. La diamine de départ reste piégée sur la silice. Après évaporation de l'éluant, le carbamate **2** est obtenu sous la forme d'une huile orangée (0,61 g, 1,9 mmoles) avec un rendement de 42 %.

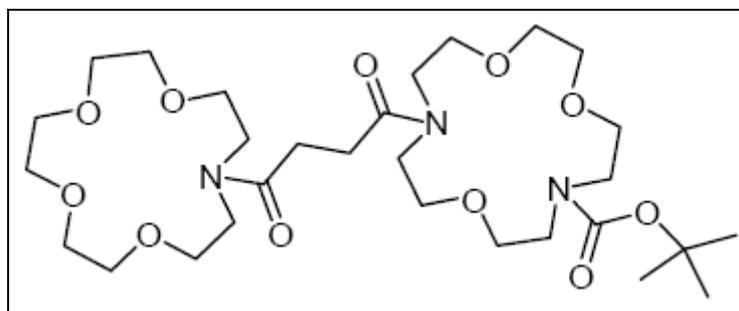
Formule brute : C₁₅H₃₀N₂O₅

Masse molaire : 318 g/mol

RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 1,32 (s, 9H, *t*-Bu); 2,5 (large s, 1H, NH); 2,66 (m, 4H, CH₂NH); 3,33 (m, 4H, CH₂NBOC); 3,45 (m, 12H, CH₂O)

IR (pur): ν (cm⁻¹) : 1690, 1459, 1405, 1365, 1288, 1235, 1112, 773

I.2.d.3 Le 7-[(1-aza-(15-éther-couronne-5)-1-(1,4-dioxo-but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-carboxylate de *tert*-butyle (intermédiaire 3)



Le milieu réactionnel contenant l'acide **1** (100 mg, 0,31 mmole, 1 éq.) et le dicyclohexylcarboxydiimide (DCC) (64 mg, 0,31 mmole, 1 éq.) est agité à température ambiante pendant 1 h dans 0,4 mL de chloroforme. On ajoute ensuite le carbamate **2** (150 mg,

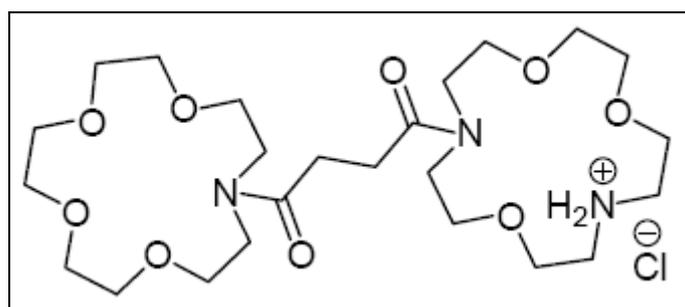
0,47 mmole, 1,5 éq.) et la NEt_3 (128 μl , 0,92 mmole, 3 éq.). Le mélange est agité à température ambiante pendant 17 h. On ajoute au mélange 50 μL d'eau distillée et on agite vigoureusement pendant 4 h. Cette étape permet d'hydrolyser le DCC en 1,3-dicyclohexylurée. La solution est ensuite co-éaporée au toluène sous une pression réduite. Le mélange est alors extrait 3 fois avec 1 mL de toluène. Les phases organiques contenant le produit désiré sont réunies. Le produit est alors purifié par chromatographie sur colonne dans un éluant acétone pur (50 mL) puis acétone/ NEt_3 (95/5). Le produit désiré a pour rapport frontal 0,62. Après évaporation de l'éluant, le produit de couplage **3** est obtenu sous la forme d'une huile orangée (75 mg, 0,12 mmole) avec un rendement de 39 %.

Formule brute : $\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_{11}$

Masse molaire : 619 g/mol

RMN ^1H (δ , J) : (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K) : 1,45 (s, 9H, *t*-Bu); 2,68 (m, 4H, NCOCH_2); 3,66 (m, 40H (12H CH_2N + 28H CH_2O))

I.2.d.4 Le chlorhydrate de [(1-aza-(15-ether-couronne-5)-1-(1,4-dioxo-but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éter-couronne-5) (intermédiaire 4')



Le milieu réactionnel contenant le produit de couplage **3** (290 mg, 0,47 mmole, 1 éq.) et une solution de HCl 2,5M dans Et_2O anhydre (1 ml, 2,5 mmoles, 5 éq.) est agité à température ambiante pendant 18 h. Après évaporation du solvant, le chlorhydrate **4'** est obtenu sous la forme d'une pâte jaunâtre (260 mg, 0,47 mmole) quantitativement (rendement proche de 100 %).

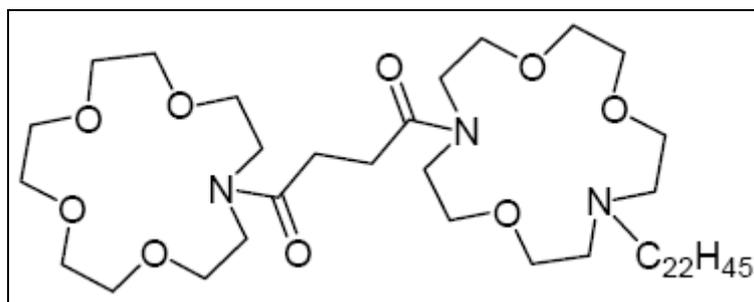
Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_9\text{Cl}$

Masse molaire : 555,5 g/mol

RMN ^1H (δ , J) : (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K) : 2,65 (m, 4H, NCOCH_2); 3,26 (m, 6H, CH_2N); 3,59 (m, 34H (6H CH_2N + 28H CH_2O)); 9,13 (s, 1H, NH_2Cl); 9,30 (s, 1H, NH_2Cl)

IR (pur): ν (cm^{-1}) : 3100-2500, 1636, 1579, 1518, 1447, 1355, 1115, 748

I.2.d.5 Le 7-[(1-aza-(15-ether-couronne-5)-1-(1,4-dioxo-but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-docosyl (intermédiaire 5)



Une solution de chlorhydrate **4'** (245 mg, 0,44 mmole, 1 éq.), de bromodocosane (172 mg, 0,44 mmole, 1 éq.) et de carbonate de sodium (94 mg, 0,88 mmole, 2 éq.) dans 25 mL de propionitrile est chauffée à 100°C pendant 22 h. Après évaporation du solvant, le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne dans un éluant acétone/ NEt_3 (95/5). Le rapport frontal du produit désiré est de 0,52. Après évaporation de l'éluant, le composé alkylé **5** est obtenu sous la forme d'une huile jaune orangée (120 mg, 0,15 mmole) avec un rendement de 33 %.

Formule brute : $\text{C}_{46}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{O}_9$

Masse molaire : 827,7 g/mol

RMN ^1H (δ , J) : (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K) : 0,88 (t, $J_{(22,21)} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_3(22)$); 1,26 (large s, 38H, $\text{CH}_2(3-21)$); 1,42 (m, 2H, $\text{CH}_2(2)$); 2,46 (large t, $J_{(1,2)} = 7$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2(1)$); 2,71 (m, 4H, NCOCH_2); 2,73 (m, 4H, NCH_2); 3,65 (m, 36H (28 $\text{OCH}_2 + 8 \text{NCH}_2$))
(La chaîne à 22 atomes de carbone est numérotée à partir de l'élément azote)

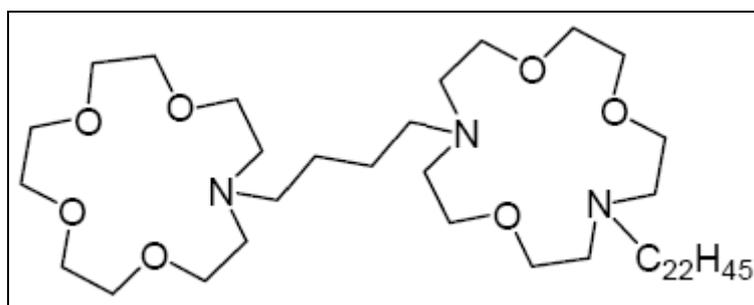
IR (pur) : ν (cm^{-1}) : 1642, 1467, 1355, 1293, 1119, 720

SMHR :

Calculée pour $\text{C}_{46}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{O}_9 + \text{H}$: 828,66716 ; trouvée : 828,66759

Calculée pour $\text{C}_{46}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{O}_9 + \text{Na}$: 850,64910 ; trouvée : 850,64939

I.2.d.6 Le $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ (7-[(1-aza-(15-ether-couronne-5)-1-(but-4-yl)]-1,7-diaza-(15-éther-couronne-5)-1-docosyl)



Le milieu réactionnel contenant le composé alkylé **5** (563 mg, 0,68 mmole, 1 éq.) et le LiAlH_4 (100 mg, 2,6 mmole, 4 éq.) est agité à 25°C pendant 18 h dans 18 mL de THF. Puis le

mélange réactionnel est additionné par une portion de 1,5 g de sulfate de sodium décahydraté puis de 0,5 mL d'une solution de soude 1M. Le milieu obtenu est extrait par 10 ml d'acétate d'éthyle (agitation vive pendant 20 minutes) puis est centrifugé. Cette opération est répétée 3 fois afin d'extraire la totalité du produit. Après évaporation de l'acétate d'éthyle, l'huile obtenue est dissoute dans Et₂O. Le composé C₂₂-AC'5-4 est isolé sous la forme de son trichlorhydrate cristallisé par ajout d'une solution d'HCl 5M dans Et₂O. 431 mg de trichlorhydrate du composé C₂₂-AC'5-4 sont obtenus, soit un rendement de 70 %.

Formule brute : C₄₆H₉₃N₃O₇

Masse molaire : 799,7 g/mol

RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 0,81 (t, $J_{(22,21)} = 6,8$ Hz, 3H, CH₃(22)); 1,26 (large s, 40H, CH₂(3-21)); 1,75 (m, 4H, CH₂(2)); 3,2-4,6 (m, 46H (18H NCH₂ + 28H OCH₂); 9,09 (s, 1H, NHCl); 9,79 (s, 1H, NHCl); 10,34 (s, 1H, NHCl)

(La chaîne à 22 atomes de carbone est numérotée à partir de l'élément azote)

IR (pur) : ν (cm⁻¹) : 3390, 1640, 1467, 1125, 1100, 721

SMHR :

Calculée pour C₄₆H₉₃N₃O₇ + H : 800,70863 ; trouvée : 800,70926

Calculée pour C₄₆H₉₃N₃O₇ + Na : 822,69057 ; trouvée : 822,69157

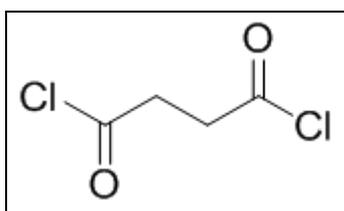
Annexe I.3 Dérivés d'aza-éther-couronnes appliqués à la synthèse de la zéolithe EMC-2 (EMT)

Les protocoles de synthèse des différents composés organiques de type mono- et di(aza-éther-couronnes) alkylés, utilisés au cours du chapitre V afin de favoriser la formation de la zéolithe EMC-2 (EMT), sont présentés ci-après. Ces synthèses ont été mises au point au cours d'un stage M2 recherche de 6 mois par le laboratoire COB de l'UHA.⁴

I.3.a Le AC6-4 (1,4-di(1-aza-18-éther-couronne-6)-butane)

Tout comme le composé AC5-4, la synthèse du composé AC6-4 est basée sur la double acylation des fonctions amine secondaire de deux molécules de 1-aza-18-éther-couronne-6, puis la réduction des fonctions amides en amines tertiaires.⁵⁻⁷

I.3.a.1 Le dichlorure de succinyle



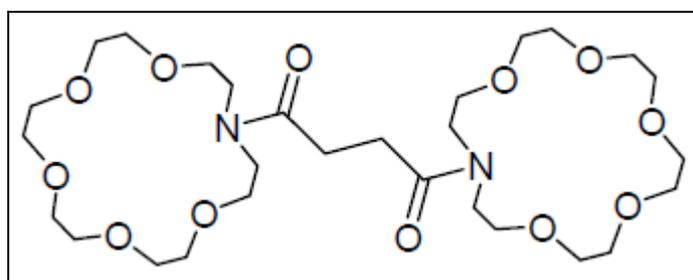
Sa synthèse a été présentée au cours de la partie I.2.a.1. Le dichlorure de succinyle est obtenu sous la forme d'un liquide jaune (20,73 g, 0,13 mole) avec un rendement de 76 %.

Formule brute : C₄H₄O₂Cl₂

Masse molaire : 154,9 g/mol

RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 3,28 (s, 4H)

I.3.a.2 La 1,4-di(1-aza-18-éther-couronne-6)-butan-1,4-dione



Le milieu réactionnel contenant l'aza-18-couronne-6 (1,1 g, 4,17 mmole, 2,5 équ.) et la NEt₃ (935 μL, 6,72 mmole, 4 équ.) est maintenue à 0°C dans 11 mL de CH₂Cl₂ pendant l'ajout goutte-à-goutte du dichlorure de succinyle précédemment synthétisé (187 μL, 1,69 mmole, 1 équ.). La solution est ensuite agitée pendant une nuit à température ambiante. Le solvant est

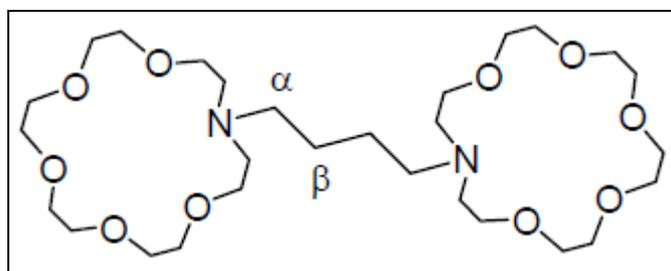
évaporeré sous pression réduite. Le produit désiré est extrait dans 3 mL d'acétate d'éthyle et la phase organique est séparée par centrifugation. L'opération est répétée 5 fois. Le produit désiré est purifié par chromatographie sur colonne dans un éluant acétone/ NEt_3 (95/5). Le rapport frontal du produit est de 0,42. Après réunion des fractions pertinentes et évaporation de l'éluant, le diamide est obtenu sous la forme d'une huile jaune orangée (860 mg, 1,4 mmole) avec un rendement de 83 %.

Formule brute : $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{12}$

Masse molaire : 608,8 g/mol

RMN ^1H (δ , J) : (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K) : 2,71 (s, 4H, CH_2CON); 3,60-3,67 (m, 48H (40H CH_2O + 8H CH_2N))

I.3.a.3 Le AC6-4 (1,4-di(1-aza-18-éther-couronne-6)-butane)



Le milieu réactionnel contenant le diamide précédemment synthétisé (150 mg, 0,24 mmole, 1 éq.) et le LiAlH_4 (19 mg, 0,5 mmole, 2 éq.) est porté à 60 °C pendant 14 h dans 2,2 mL de THF. Puis le mélange réactionnel est traité avec 87 mg de sulfate de sodium décahydraté puis 270 μL d'une solution de soude 1M. Le solide obtenu est extrait par 5 mL de d'acétate d'éthyle (agitation vive pendant 20 minutes) puis centrifugé. Cette opération est répétée 3 fois afin d'extraire la totalité du produit. Après évaporation du solvant, le composé AC6-4 est obtenu sous la forme d'une huile jaune orangée qui cristallise lentement (105 mg, 0,18 mmole) avec 75 % de rendement.

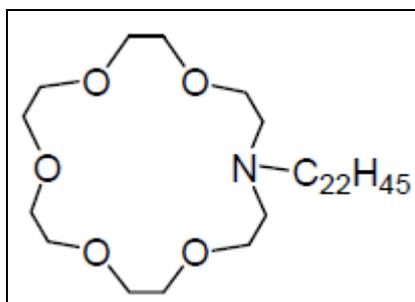
Formule brute : $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{10}$

Masse molaire : 580,8 g/mol

RMN ^1H (δ , J) : (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K) : 1,35 (large t, $J_{(\beta,\alpha)} = 7,0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$); 2,42 (large t, $J_{(\alpha,\beta)} = 7,0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$); 2,68 (t, $J_{(\text{CH}_2\text{N})} = 6,1$ Hz, 8H, CH_2N); 3,61 (m, 40H, CH_2O)

I.3.2 Le C₂₂-AC6 (1-docosanyl-1-aza-18-éther-couronne-6)

Seule l'alkylation directe de la molécule de 1-aza-18-éther-couronne-6 en présence du bromodocosane a été étudiée.⁸



Le milieu réactionnel contenant le 1-aza-18-éther-couronne-6 (2,0 g, 7,6 mmoles, 1 éq.), le bromodocosane (3,16 g, 8,1 mmoles, 1,07 éq.) et le carbonate de sodium (1,4 g, 15,5 mmoles, 1,8 éq.) dans 100 mL de propionitrile est agité et chauffé à 100°C pendant 4 jours sous argon. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne dans un éluant acétone/NEt₃ (95/5). Son rapport frontal est de 0,65. Après réunion des fractions pertinentes et évaporation de l'éluant, le composé C₂₂-AC6 est obtenu sous la forme d'une poudre beige (3,45 g, 6,0 mmoles) avec un rendement de 80 %.

Formule brute : C₃₄H₆₉NO₅

Masse molaire : 571,9 g/mol

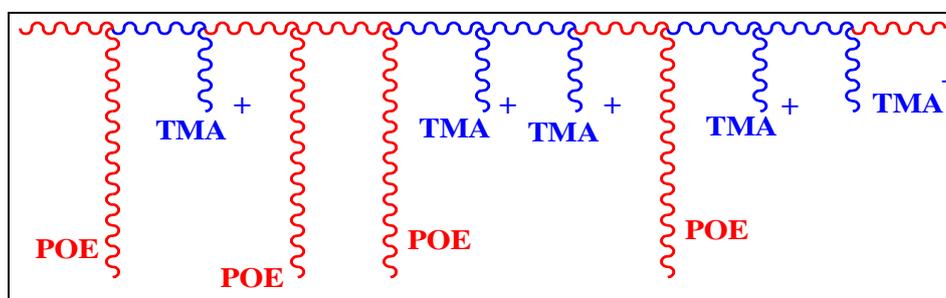
RMN ¹H (δ, J) : (CDCl₃, 400 MHz, 295 K) : 0,88 (t, $J_{(21,22)} = 6,8$ Hz, 3H, CH₃(22)); 1,25 (s, 38H, CH₂(3-21)); 1,43 (q large, $J_{(1,2)} = 7,3$ Hz, 2H, CH₂(2)); 2,49 (large t, $J_{(1,2)} = 7,3$ Hz, 2H, N-CH₂(1)); 2,76 (large t, $J_{(2,3)} = 7,8$ Hz, 4H, N-CH₂(2)); 3,65 (m, 20H, CH₂-O)

(La chaîne à 22 atomes de carbone est numérotée à partir de l'élément azote)

Annexe I.4 Copolymères à distribution statistique appliqués à la synthèse de la zéolithe Y (FAU)

Les protocoles de synthèse des deux copolymères à distribution statistique, utilisés au cours du chapitre III afin d'inhiber la cinétique de croissance cristalline d'une zéolithe Y (FAU), sont présentés ci-après. Ces synthèses ont été mises au point au cours d'un microprojet par l'équipe CPCP du laboratoire COBM de l'UHA.¹²

Un copolymère à distribution statistique est un polymère formé à partir de deux monomères différents de distribution aléatoire. Ici, les deux copolymères sont introduits en quantités équimolaires et sont caractérisés par leur degré de polymérisation en nombre (DPn), représentant le nombre d'unités monomères constituant les copolymères. Leur structure est représentée ci-dessous :



I.4.a Le COP (37)

Le milieu réactionnel contenant l'acide 4,4' azobis(4-cyanovalérique) (amorceur de la polymérisation, noté ACVA) (0,0071 g, 0,03 mmole, 0,001 éq.), le benzodithioate de 2-cyano-2-propyle (agent de transfert RAFT, noté CTA) (0,0308 g, 0,14 mmole, 0,05 éq.), le méthacrylate d'éther méthylique de poly(éthylène glycol) (MAPOE) (2,7881 g, 2,56 mmoles, 1 éq.) et le chlorure de [2-(méthacryloyloxy)éthyl] triméthylammonium (MATMA) (0,5538 g, 2,67 mmoles, 1,04 éq.) dans 6,3 mL de méthanol est homogénéisé à température ambiante sous sonication jusqu'à dissolution des monomères. Le mélange réactionnel est alors transféré dans un réacteur Schlenk.

Le réacteur Schlenk est plongé dans un bain d'azote liquide jusqu'à congélation complète du milieu réactionnel. Une fois congelé, un vide est mis en place dans le réacteur durant 15 secondes. Le vide est coupé, et le milieu réactionnel est alors laissé revenir à l'état liquide, à température ambiante sous une atmosphère d'azote. Au total, cinq cycles de gel/dégel sont réalisés, afin d'éliminer toute trace d'oxygène contenue dans le réacteur. Le réacteur est placé dans un bain thermostaté à 70°C durant 24 heures. Les solvants sont alors évaporés sous pression réduite. Le composé COP(37) est obtenu avec un rendement de 79 %.

Formule brute : $(C_{51}H_{102}O_{24})_x(C_9H_{20}NO)_{(37-x)}$

Masse molaire : Environ 23.000 g/mol

I.4.b Le COP (86)

Le protocole est semblable à celui décrit dans le cas de la synthèse du COP(37). Les masses de réactifs utilisées sont les suivantes :

- ACVA : 0,0153 g, 0,05 mmole, 0,01 éq.;
- CTA : 0,0289 g, 0,13 mmole, 0,03 éq.;
- MAPOE : 5,9213 g, 5,44 mmoles, 1 éq.;
- MATMA : 1,2091 g, 5,84 mmoles, 1,07 éq.;
- Méthanol : 6,3 mL.

Le composé COP(86) est obtenu avec un rendement de 86 %.

Formule brute : $(C_{51}H_{102}O_{24})_x(C_9H_{20}NO)_{(86-x)}$

Masse molaire : Environ 54.000 g/mol

Annexe II

Données cristallographiques des zéolithes étudiées

Annexe II. Données cristallographiques des zéolithes étudiées

Les valeurs reportées dans les tableaux ci-dessous sont issues du recueil de diffractogrammes de rayons X de poudre simulés de Treacy et Higgins et permettent de comparer les diffractogrammes présentés au cours de ce manuscrit avec des diffractogrammes de référence.¹³ Pour une distance interréticulaire supérieure ou égale à 4 Å, 2 chiffres après la virgule sont significatifs. Pour une valeur de distance interréticulaire inférieure, trois chiffres après la virgule seront présentés. Par souci de simplification, seuls les pics de diffraction possédant une intensité relative supérieure à 1 sont présentés.

h, k et l sont les indices de Miller correspondant à la famille de plans diffractante ;

θ est l'angle d'incidence, exprimé en degrés ($^{\circ}$) ;

d est la distance interréticulaire, exprimée en Ångström (Å) ;

I_{rel} est l'intensité relative des pics de diffraction. La réflexion la plus intense a une valeur d'intensité relative égale à 100 ;

Les diffractogrammes de rayons X simulés sont obtenus à partir du site internet de l'International Zeolite Association. La source de rayons X est une anticathode au cuivre. Les diffractogrammes sont simulés sur un domaine angulaire 2θ compris entre 0 et 50° , avec un pas de $0,02^{\circ}$.

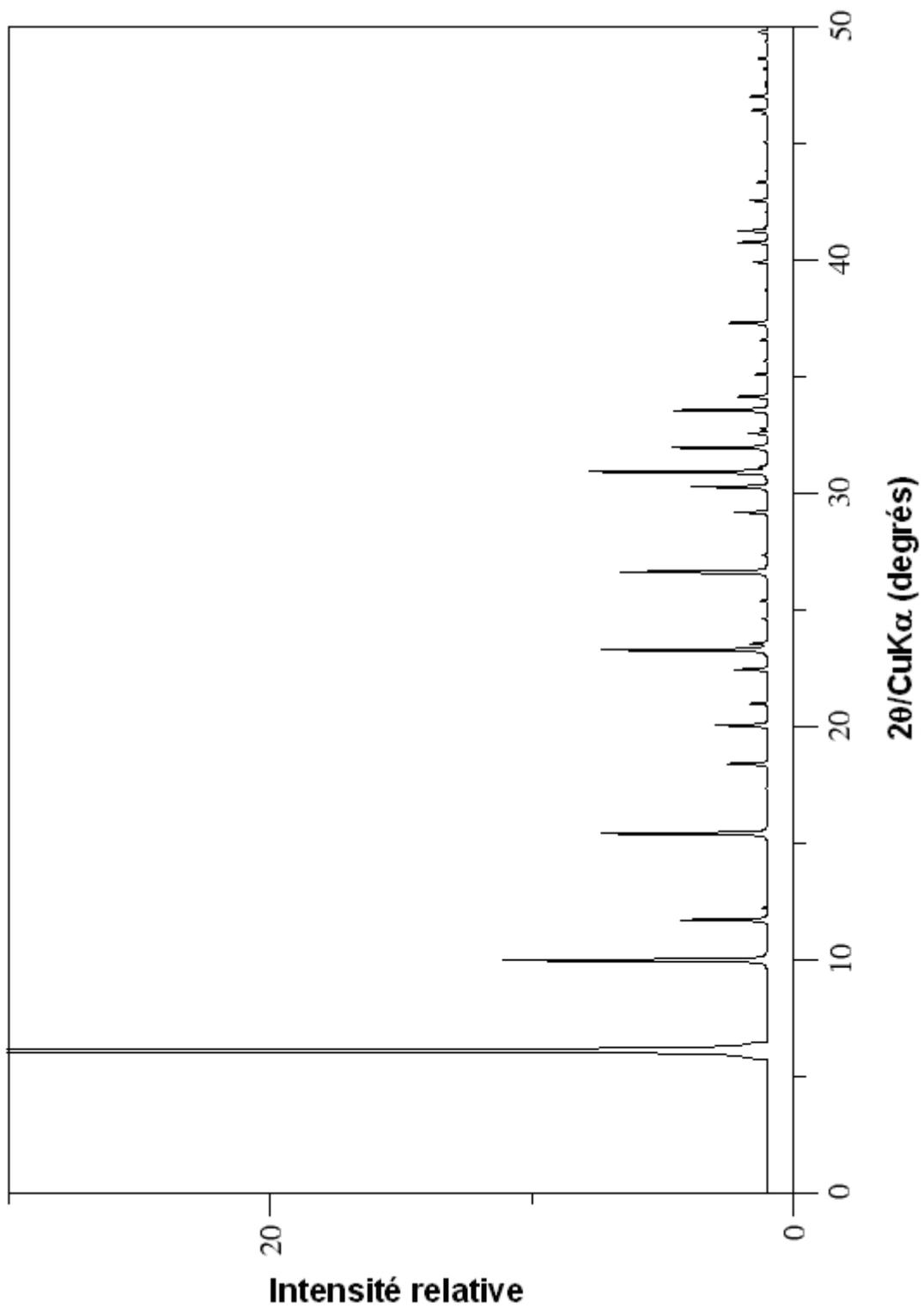
Annexe II.1 Zéolithe Na-X (FAU) hydratée (Si/Al = 1,2)

Indexation du diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe Na-X (FAU) hydratée

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I_{Rel}</i>
1	1	1	6,12	14,45	100,0
2	2	0	10,00	8,85	10,4
3	1	1	11,73	7,55	3,8
3	3	1	15,43	5,74	6,5
5	1	1	18,42	4,82	1,3
4	4	0	20,07	4,42	2,0
6	2	0	22,47	3,957	1,1
5	3	3	23,31	3,817	6,2
6	2	4	26,65	3,345	2,4
6	4	2	26,65	3,345	3,2
7	3	3	29,21	3,058	1,2
8	2	2	30,30	2,950	1,7
6	6	0	30,30	2,950	1,0
5	5	5	30,94	2,890	5,7
8	4	0	31,98	2,798	1,8
8	0	4	31,98	2,798	1,6
6	6	4	33,59	2,668	3,4
6	6	6	37,34	2,408	1,2

Données cristallographiques d'une zéolithe Na-X (FAU) hydratée

Symétrie	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Cubique	25,028	25,028	25,028	90	90	90	15.678



Diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe X (FAU) hydratée

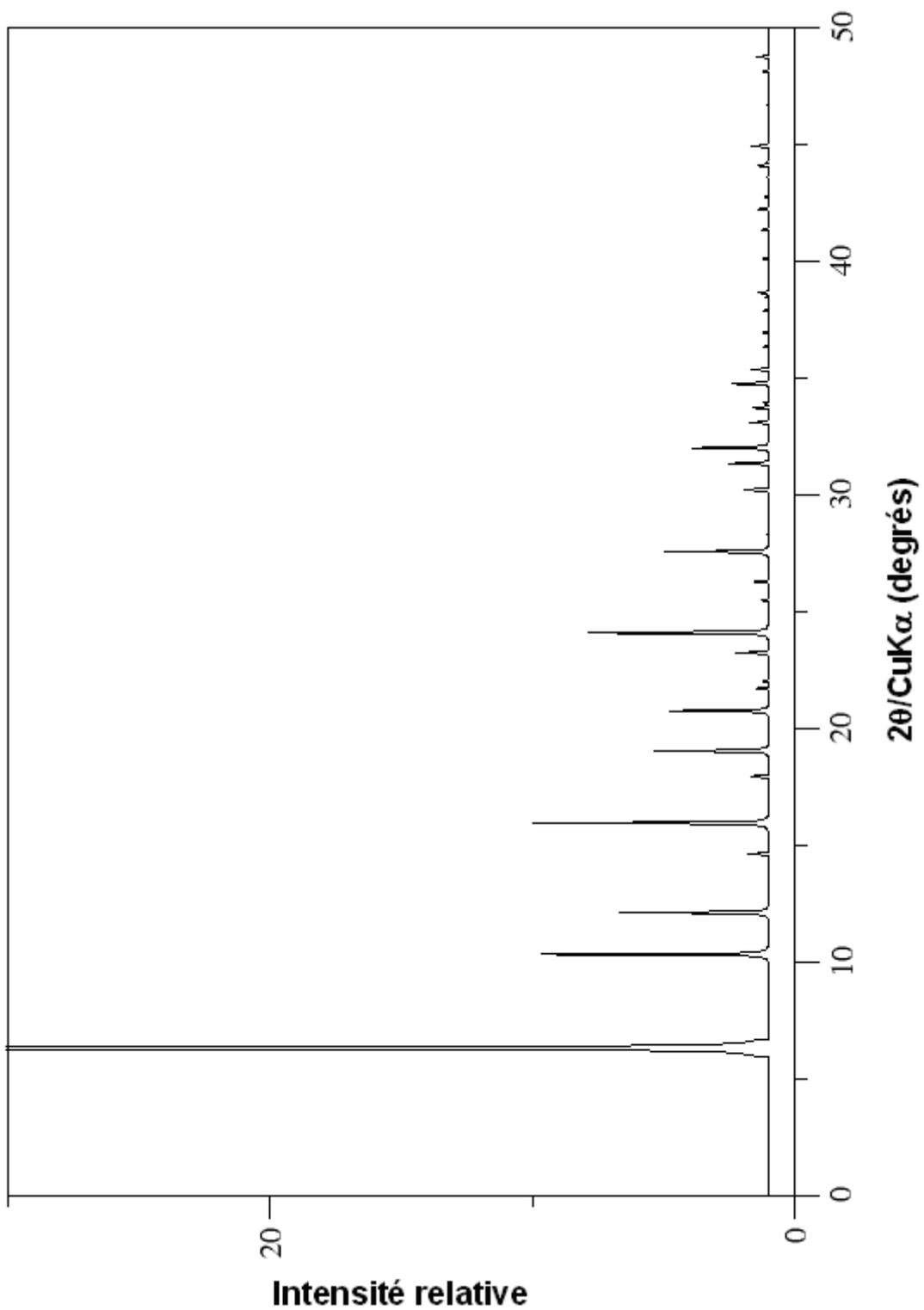
Annexe II.2 Zéolithe USY (FAU) déshydratée (Si/Al = 9,3)

Indexation du diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe USY (FAU) déshydratée

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	I_{Rel}
1	1	1	6,33	13,97	100
2	2	0	10,34	8,55	8,7
3	1	1	12,14	7,29	5,8
3	3	1	15,97	5,55	9,0
5	1	1	19,07	4,66	4,4
4	4	0	20,77	4,28	3,8
6	2	0	23,26	3,824	1,3
5	3	3	24,13	3,689	7,1
6	4	2	27,60	3,232	4,1
6	6	0	31,38	2,851	1,1
5	5	5	32,04	2,793	2,5
6	6	4	34,79	2,578	1,4

Données cristallographiques d'une zéolithe USY (FAU) déshydratée

Symétrie	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Cubique	24,188	24,188	24,188	90	90	90	14.151



Diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe USY (FAU) déshydratée

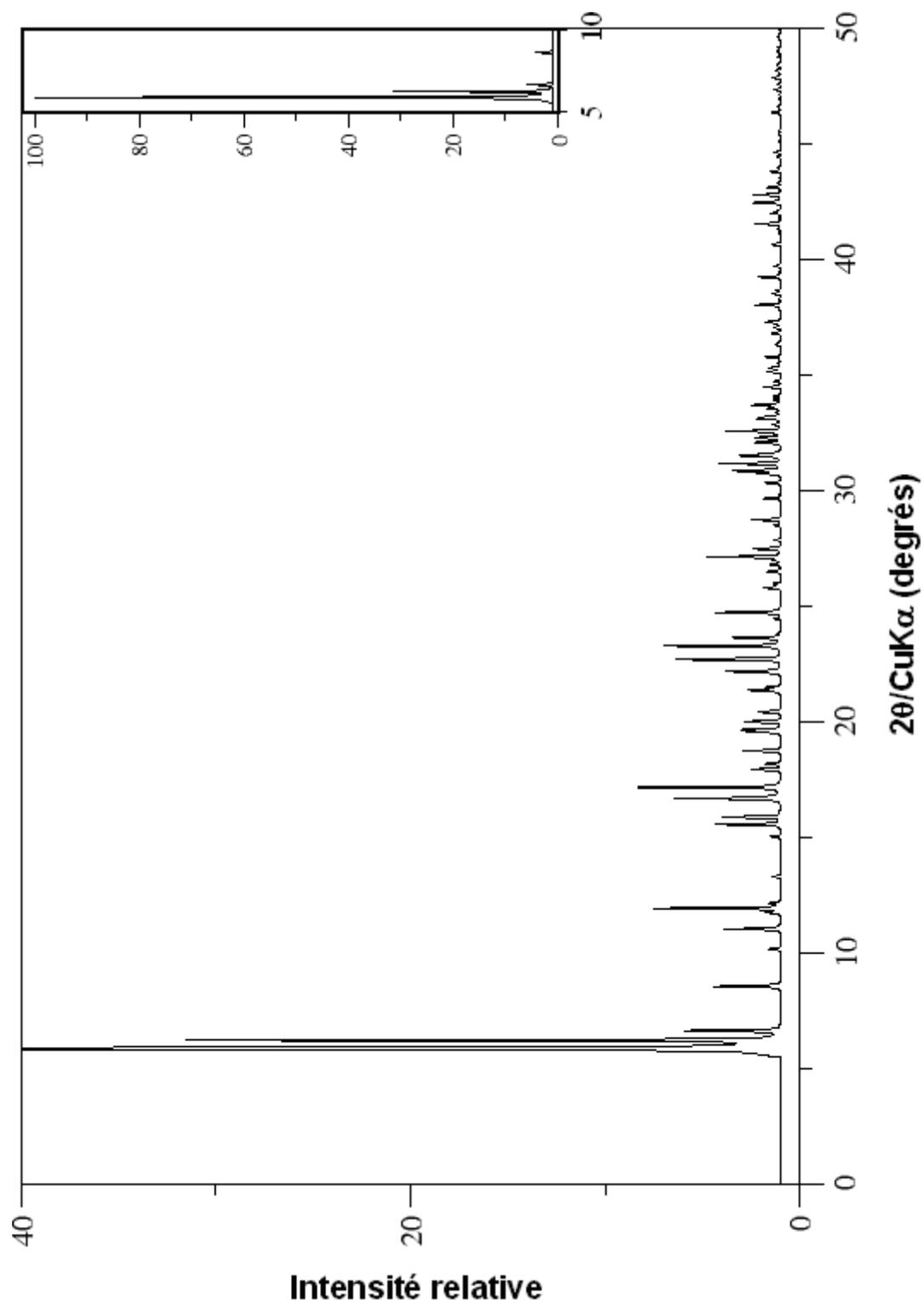
Annexe II.3 Zéolithe EMC-2 (EMT) hydratée (Si/Al = 3,8)

Indexation du diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe EMC-2 (EMT) hydratée

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	I_{Rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	I_{Rel}
1	0	0	5,87	15,05	100	4	0	0	23,65	3,762	3,8
0	0	2	6,23	14,18	41,3	4	0	1	23,86	3,729	1,3
1	0	1	6,65	13,29	9,8	3	1	4	24,75	3,597	5,5
1	0	2	8,57	10,32	3,4	1	0	8	25,82	3,451	1,3
1	1	0	10,18	8,69	1,1	3	1	5	26,52	3,362	1,5
1	0	3	11,05	8,01	4,0	4	1	0	27,16	3,283	3,3
2	0	0	11,76	7,52	4,0	1	1	8	27,16	3,283	2,4
1	1	2	11,95	7,41	7,3	3	2	4	28,76	3,104	3,0
2	0	1	12,17	7,27	1,8	3	3	0	30,88	2,896	1,4
2	1	0	15,58	5,69	8,1	3	0	8	30,88	2,895	2,1
2	1	1	15,89	5,58	2,4	5	0	3	31,19	2,868	5,0
1	0	5	16,70	5,31	5,1	0	0	10	31,54	2,836	1,6
2	0	4	17,18	5,16	8,2	4	2	1	31,62	2,829	1,0
2	1	3	18,20	4,87	1,7	1	0	10	32,11	2,787	1,1
3	0	2	18,77	4,73	4,5	5	0	4	32,32	2,770	2,9
1	0	6	19,68	4,51	2,6	2	2	8	32,60	2,747	2,2
2	1	4	20,01	4,44	1,9	1	1	10	33,23	2,696	1,1
2	2	0	20,45	4,34	7,6	5	0	5	33,71	2,658	1,9
2	1	5	22,13	4,02	2,0	4	2	4	33,97	2,639	1,0
2	0	6	22,21	4,00	2,9	5	1	3	34,52	2,598	2,0
1	0	7	22,73	3,913	4,5	6	0	5	39,28	2,294	1,3
3	1	3	23,30	3,818	6,5						

Données cristallographiques d'une zéolithe EMC-2 (EMT) hydratée

Symétrie	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Hexagonale	17,374	17,374	28,365	90	90	120	8.562



Diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe EMC-2 (EMT) hydratée. Le domaine angulaire 2θ compris entre 5 et 10° est présenté plus précisément dans l'encadré

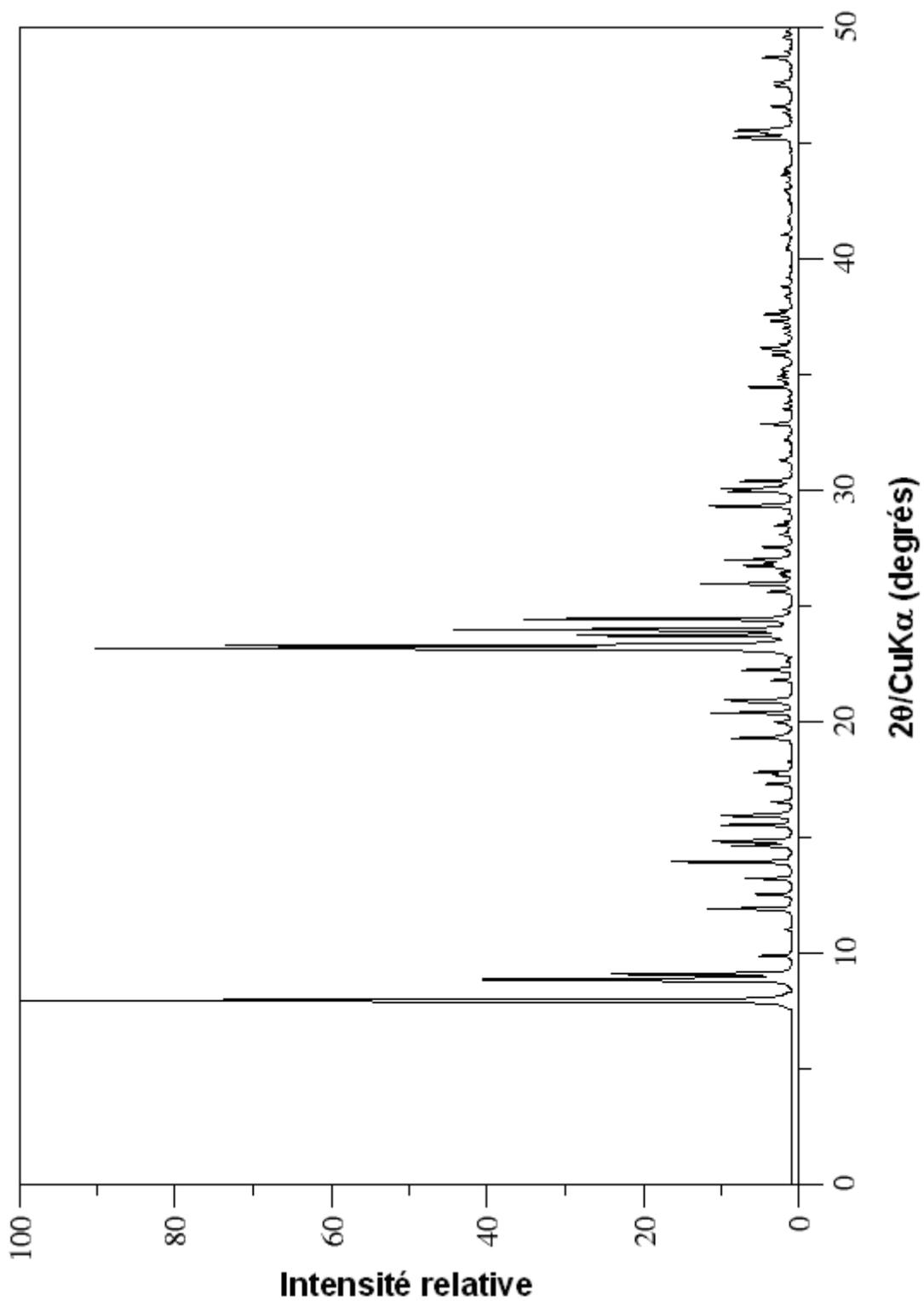
Annexe II.4 Zéolithe ZSM-5 (MFI) déshydratée (Si/Al = 319)

Indexation du diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe ZSM-5 (MFI) déshydratée

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	I_{Rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	I_{Rel}
1	0	1	7,94	11,13	68,4	2	0	3	21,81	4,08	3,0
0	1	1	7,96	11,11	50,3	4	3	0	22,25	3,996	5,6
2	0	0	8,83	10,01	31,3	3	3	2	23,11	3,849	4,0
0	2	0	8,89	9,95	36,8	5	0	1	23,18	3,836	100
1	1	1	9,11	9,71	25,4	0	5	1	23,32	3,815	78,7
2	1	0	9,89	8,94	4,7	1	5	1	23,74	3,747	31,0
2	1	1	11,90	7,44	2,8	3	0	3	23,99	3,709	47,7
1	2	1	11,93	7,42	10,4	0	3	3	24,04	3,702	4,1
2	2	0	12,54	7,06	5,4	1	3	3	24,45	3,640	39,8
0	0	2	13,23	6,69	6,8	3	2	3	25,63	3,475	3,0
1	0	2	13,95	6,35	17,4	4	3	2	25,97	3,431	13,6
1	1	2	14,65	6,05	8,6	6	0	0	26,71	3,340	2,7
3	0	1	14,83	5,97	10,9	4	0	3	26,77	3,330	5,9
0	3	1	14,91	5,94	4,1	0	6	0	26,88	3,317	2,9
1	3	1	15,55	5,70	10,0	1	0	4	27,02	3,300	9,6
2	0	2	15,93	5,56	6,2	2	5	2	27,55	3,237	2,1
0	2	2	15,96	5,55	5,6	1	2	4	28,50	3,132	2,4
2	3	0	16,03	5,53	3,5	3	5	2	29,34	3,044	11,9
3	2	1	17,32	5,12	3,5	5	0	3	29,97	2,980	7,4
4	0	0	17,72	5,01	2,6	0	5	3	30,09	2,970	9,1
0	4	0	17,83	4,97	5,6	1	5	3	30,43	2,938	7,3
3	1	2	19,31	4,60	8,4	6	3	2	32,89	2,723	4,5
1	3	2	19,36	4,59	2,1	5	5	2	34,48	2,601	6,4
3	3	1	20,00	4,44	2,6	8	0	0	35,88	2,503	2,6
1	0	3	20,40	4,35	4,7	0	3	5	36,19	2,482	2,1
0	1	3	20,40	4,35	7,1	7	0	3	37,35	2,408	2,7
2	3	2	20,84	4,26	3,2	3	5	4	37,62	2,391	2,3
1	1	3	20,88	4,25	3,9	6	5	2	37,66	2,389	2,1
4	2	1	20,95	4,24	8,9	1	7	3	37,79	2,380	1,6

Données cristallographiques d'une zéolithe ZSM-5 (MFI) déshydratée

Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Orthorhombique	20,022	19,899	13,383	90	90	90	5.332



Diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe ZSM-5 (MFI) déshydratée

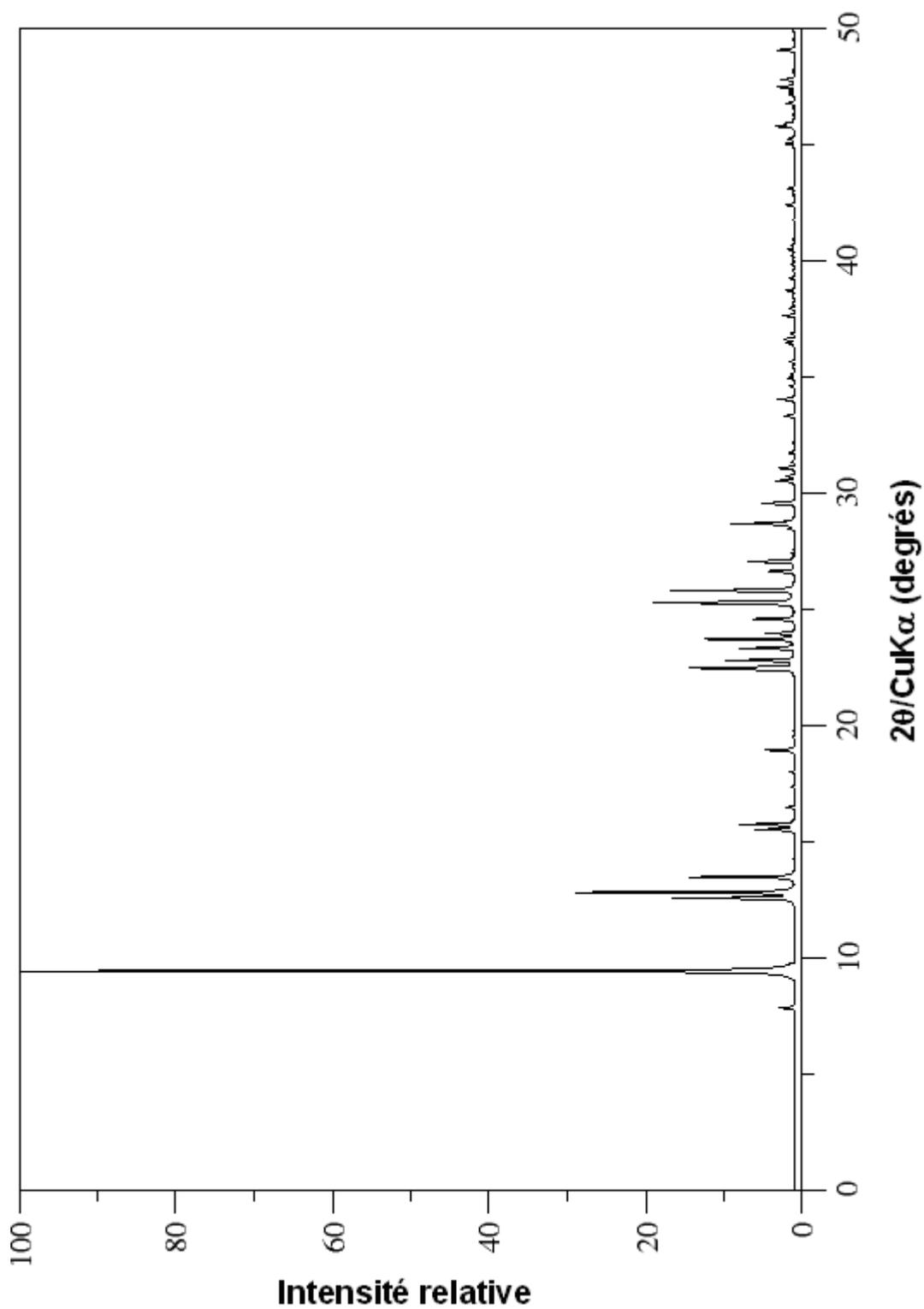
Annexe II.5 Zéolithe de type structural FER purement silicique

Indexation du diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe de type structural FER purement silicique

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I_{Rel}</i>
1	0	1	7,86	11,25	1,9
0	0	2	9,45	9,36	100
2	0	0	12,58	7,04	16,2
0	1	1	12,83	6,90	28,3
1	1	0	13,49	6,56	13,5
1	0	3	15,53	5,70	5,1
2	0	2	15,76	5,62	7,1
1	1	2	16,50	5,37	1,1
0	0	4	18,96	4,68	3,8
3	1	0	22,43	3,965	5,1
2	1	3	22,50	3,951	12,9
2	0	4	22,82	3,897	8,8
1	1	4	23,34	3,810	7,1
3	0	3	23,73	3,749	11,9
0	2	0	23,99	3,710	3,7
1	0	5	24,60	3,618	5,3
1	2	1	25,28	3,523	7,7
4	0	0	25,33	3,518	15,2
0	2	2	25,83	3,449	16,4
0	1	5	26,67	3,343	3,3
4	0	2	27,08	3,293	5,9
1	2	3	28,70	3,110	8,2
2	1	5	29,59	3,019	4,2
3	0	5	30,55	2,926	2,5
0	2	4	30,75	2,907	1,0
3	2	1	31,11	2,875	1,9
2	2	4	33,36	2,687	1,4
5	1	0	34,07	2,631	2,1
4	2	2	36,48	2,463	1,0
0	2	6	37,67	2,388	1,5
3	0	7	38,76	2,323	1,1

Données cristallographiques d'une zéolithe de type structural FER purement silicique

Symétrie	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Orthorhombique	14,070	7,420	18,720	90	90	90	1.954



*Diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe de type structural **FER** purement silicique*

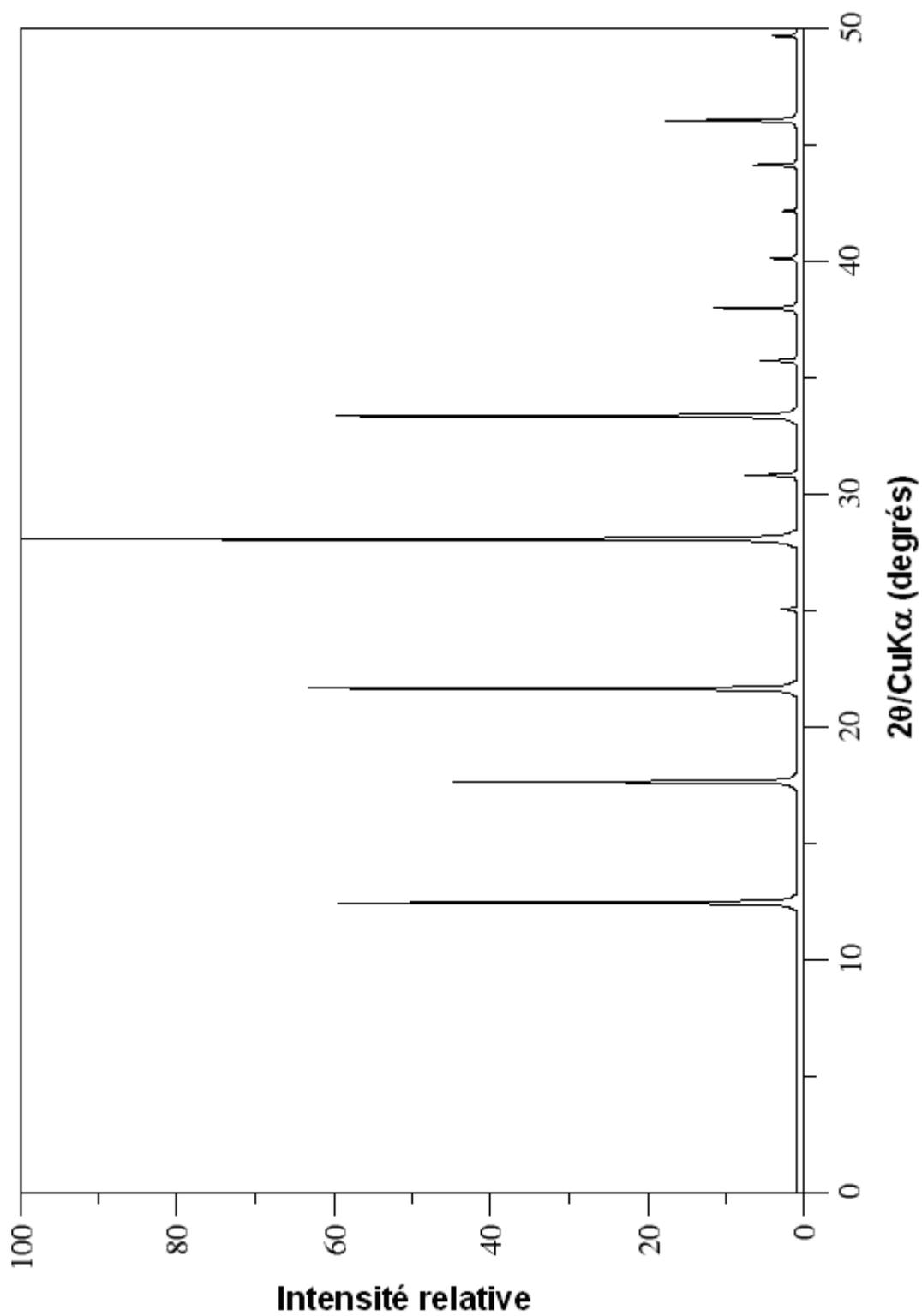
Annexe II.6 Zéolithe Na-P1 (GIS) (Si/Al = 1,7)

Indexation du diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe Na-P1 (GIS)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I_{Rel}</i>
1	0	1	12,454	7,10	79,7
0	0	2	17,65	5,02	3,0
2	0	0	17,65	5,02	58,0
1	1	2	21,66	4,1	64,2
1	2	1	21,66	4,1	7,6
2	1	1	21,66	4,1	12,4
2	0	2	25,056	3,551	1,2
2	2	0	25,06	3,551	1,4
1	0	3	28,07	3,176	35,6
3	0	1	28,07	3,176	100
3	1	0	28,07	3,176	1,7
2	2	2	30,82	2,899	8,9
1	2	3	33,35	2,684	7,6
1	3	2	33,35	2,684	12,4
2	1	3	33,35	2,684	3,6
2	3	1	33,35	2,684	11,6
3	1	2	33,35	2,684	44,3
3	2	1	33,35	2,684	1,2
0	0	4	35,73	2,511	6,5
1	4	1	37,98	2,367	11,9
4	0	2	40,12	2,246	1,3
4	2	0	40,12	2,246	2,2
3	2	3	42,17	2,141	1,0
3	3	2	42,17	2,141	1,0
4	2	2	44,14	2,050	6,4
1	0	5	46,04	1,970	1,6
5	0	1	46,04	1,970	3,2
5	1	0	46,04	1,970	2,2
1	3	4	46,04	1,970	10,9
3	4	1	46,04	1,970	1,7
4	1	3	46,04	1,970	2,0
5	1	2	49,68	1,834	2,9

Données cristallographiques d'une zéolithe Na-P1 (GIS)

Symétrie	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Cubique	10,043	10,043	10,043	90	90	90	1.013



Diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe Na-P1 (GIS)

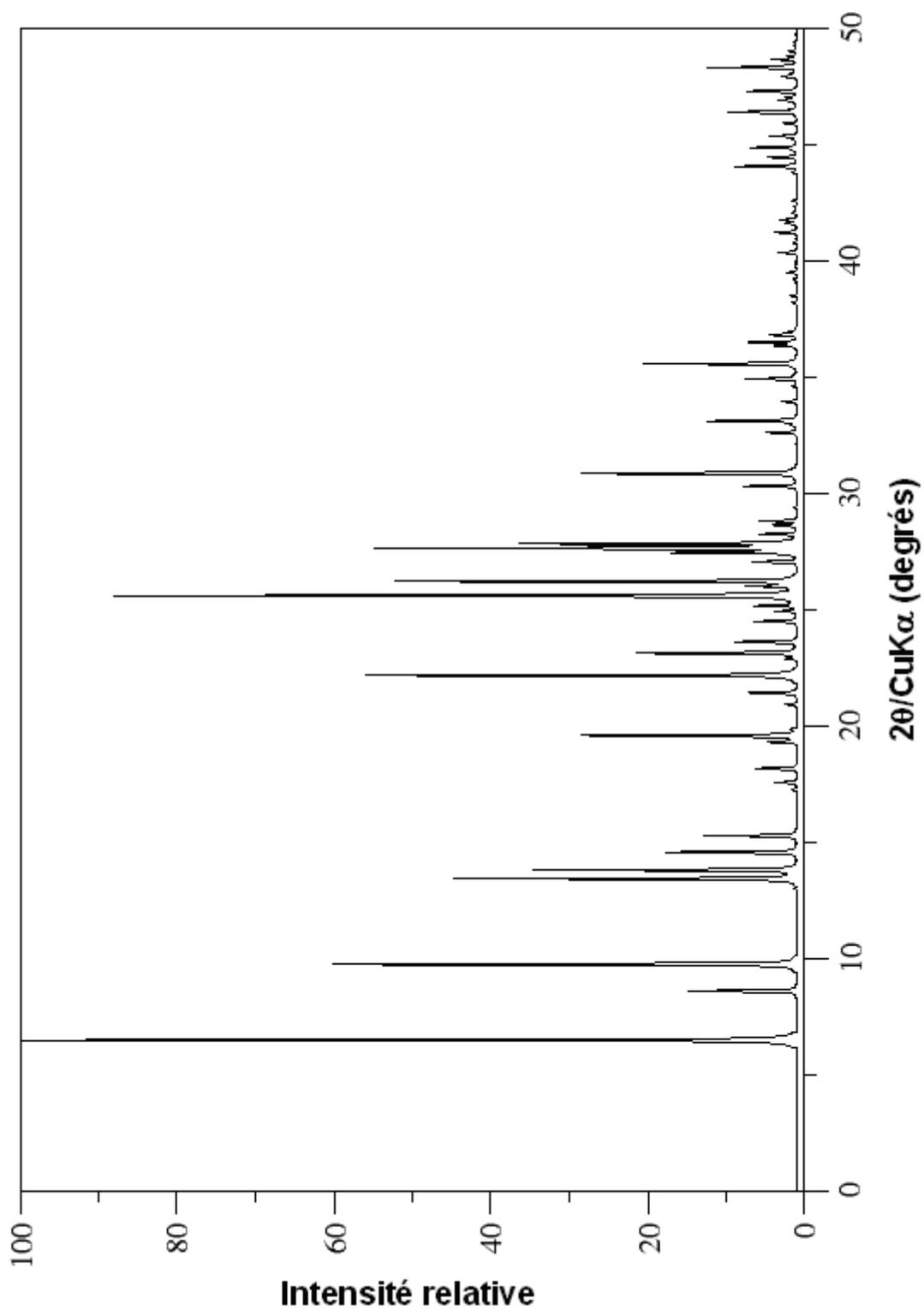
Annexe II.7 Zéolithe de type structural MOR (Si/Al = 5)

Indexation du diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe de type structural MOR

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	I_{Rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	I_{Rel}
1	1	0	6,50	13,58	100	2	2	2	27,06	3,292	5,8
0	2	0	8,61	10,27	14,3	1	3	2	27,47	3,245	15,6
2	0	0	9,76	9,06	59,4	5	1	1	27,65	3,223	56,1
1	1	1	13,44	6,58	44,3	5	3	0	27,85	3,201	35,3
1	3	0	13,82	6,40	34,0	3	1	2	28,25	3,156	5,1
0	2	1	14,58	6,07	16,7	0	6	1	28,63	3,115	3,1
3	1	0	15,29	5,79	12,1	4	4	1	28,82	3,095	4,2
2	2	1	17,57	5,04	2,9	2	6	1	30,32	2,946	6,6
1	3	1	18,18	4,88	5,4	6	2	0	30,85	2,896	2,4
3	1	1	19,32	4,59	3,5	4	0	2	30,87	2,894	15,7
4	0	0	19,59	4,53	1,8	3	3	2	30,87	2,894	10,7
3	3	0	19,59	4,53	26,8	1	5	2	32,62	2,743	4,0
0	4	1	20,93	4,24	1,5	6	2	1	33,12	2,703	3,4
4	2	0	21,43	4,14	6,5	1	7	1	33,13	2,702	8,2
1	5	0	22,18	4,00	55,2	3	7	0	33,96	2,638	1,9
3	3	1	22,90	3,880	1,3	0	8	0	34,93	2,566	6,5
2	4	1	23,14	3,840	20,5	3	5	2	35,58	2,521	18,8
0	0	2	23,62	3,764	8,0	2	8	0	36,36	2,469	1,6
4	2	1	24,51	3,629	5,4	1	1	3	36,38	2,468	1,4
5	1	0	24,94	3,567	2,7	6	4	1	36,51	2,459	6,5
0	2	2	25,18	3,534	5,2	5	3	2	36,83	2,439	1,4
2	0	2	25,61	3,476	91,8	2	6	2	36,83	2,438	2,1
0	6	0	26,02	3,422	5,9	5	7	0	39,50	2,279	1,4
3	5	0	26,23	3,395	53,1						

Données cristallographiques d'une zéolithe de type structural MOR

Symétrie	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Volume (Å ³)
Orthorhombique	18,11	20,53	7,528	90	90	90	2.799



Diffractogramme de rayons X de poudre simulé d'une zéolithe de type structural MOR

Références bibliographiques

- ¹ Y. Bidal, H. Chaumeil, T.J. Daou, *Synthèses de gabarits amphiphiles pour la genèse de nanozéolithes*, Rapport IFPEEn (2010)
- ² M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **461** (2009) 246
- ³ W. Park, D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **23** (2011) 5131
- ⁴ A. Chappaz-Gillot, H. Chaumeil, T.J. Daou, *Synthèse de gabarits macrocycliques pour la genèse de nanozéolithes*, Rapport IFPEEn (2011)
- ⁵ P. Ruggli, A. Maeder, *Helv. Chim. Acta* **26** (1943) 1476
- ⁶ L. Kubicova, K. Waissner, J. Kunes, K. Kralova, Z. Odlerova, M. Slosarek, J. Janota, Z. Svoboda, *Molecules* **5** (2000) 714
- ⁷ M.R. Johnson, I.O. Sutherland, R.F. Newton, *J.C.S. Perkin I* **2** (1980) 586
- ⁸ H. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, *Anal. Chem.* **76** (2004) 2773
- ⁹ A. Kumar, S. Mageswaran, I.O. Sutherland, *Tetrahedron* **42** (1986) 3291
- ¹⁰ A.C. Hall, C. Suarez, A. Hom-Choudhury, A.N.A. Manu, C.D. Hall, G.J. Kirkovits, I. Ghiriviga, *Org. Biomol. Chem.* **1** (2003) 2973
- ¹¹ H. Takemura, H. Nakamichi, K. Sako, *Tetrahedron Lett.* **46** (2005) 2063
- ¹² T. Desmoult, J. Poly, *Synthèse d'architectures polymères pour le contrôle de la taille de zéolithes*, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (2010)
- ¹³ M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Patterns for Zeolites, 5th revised edition*, Elsevier (2007)

Résumé

Les zéolithes sont largement utilisées en catalyse. Un enjeu majeur est d'obtenir des cristaux nanométriques qui offrent des perspectives prometteuses dans la conception de catalyseurs acides plus actifs et plus sélectifs, notamment pour les procédés de conversion des coupes lourdes pétrolières. L'obtention de ces nano-cristaux peut résulter de l'utilisation d'inhibiteurs de croissance. Cette thèse s'est attachée à identifier deux familles de composés organiques limitant la croissance des cristaux. Pour la première, l'inhibition est envisagée par adsorption de composés organiques (polycations, acides aminés...) sur la surface des cristaux en formation. Cette étude a été réalisée en suivant une méthodologie d'expérimentation à haut-débit et a conduit à des cristaux de zéolithe Y (**FAU**) de 300 nm par l'ajout de L-lysine. La seconde famille est dérivée de l'approche de l'équipe de Ryoo et consiste en l'utilisation de composés bifonctionnels comportant une fonction structurante et une fonction inhibitrice de croissance. Cette étude a démarré par la synthèse de zéolithe **MFI**. La modélisation moléculaire a permis d'identifier un mono-ammonium alkylé favorisant la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 d'épaisseur voisine de 2 nm. L'étude cinétique a révélé par ailleurs que cette zéolithe est synthétisée à partir d'un polysilicate lamellaire formé *in situ*. Cette stratégie d'identification, couplée à une méthodologie d'expérimentation à haut débit, a alors été appliquée à la synthèse des zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**), et a conduit à l'élaboration de nouveaux agents structurants et composés bi-fonctionnels.

Summary

Zeolites are widely used in catalysis. One of today's major challenges is to obtain nanometer-sized crystals, offering promising prospects for the design of more active and more selective acid catalysts, in particular for heavy oil conversion processes. Zeolite nanocrystals can be obtained by using growth inhibitors. This thesis focused on the identification of two families of organic compounds limiting the crystals growth. For the first one, the growth inhibition is favored by the adsorption of organic compounds (polycations, amino acids...) on the surface of growing crystals. This study was conducted using a high-throughput experiment methodology and led to zeolite Y (**FAU**) crystals of 300 nm by the addition of L-lysine. The second family is derived from Ryoo's team approach and consists of the use of bifunctional compounds including one structure-directing function and one growth-inhibiting function. This study started with the synthesis of **MFI** zeolite. The molecular modelling allowed identifying an alkyl mono-ammonium directing the formation of 2 nm-thick nanosheets of zeolite ZSM-5. The kinetic study revealed that this zeolite is synthesized from a lamellar polysilicate formed *in situ*. This identification strategy, coupled to a high-throughput experiment methodology, was applied to the synthesis of zeolites EMC-1 (**FAU**) and EMC-2 (**EMT**) and conducted to the elaboration of new structure-directing agents and their bifunctional counterparts.